

ESPALHAMENTO RAMAN DEPENDENTE DA  
TEMPERATURA NO CONDUTOR SUPER  
IÔNICO  $\beta$ -EUCRYPTITE

*Mauro Biscaro Elías*

Orientador:- Prof. Dr. Ram Sharan Katiyar

Tese apresentada ao Instituto  
de Física "Gleb Wataghin" da  
UNICAMP, como parte dos requis  
itos para obtenção do títul  
o de Mestre em Física.

*Junho de 1980*

## A G R A D E C I M E N T O S

Ao Professor Doutor Ram Sharan Katkya pela orientação, atenção e amizade que sempre me dispensou, que possíbilitaram a realização desse trabalho.

Ao Professor Doutor Fernando Penna, pelo emprêstimo de equipamentos para o laboratório.

Ao meu amigo José Claudio Galzerani, pelas valiosas discussões e pelo apoio que sempre me deu.

Aos meus amigos João de Deus Freire e José A. Sanjurjo, pelas discussões.

Ao meu amigo José Otávio Bigatto, pela orientação da amostra.

À FAPESP e à CAPES, pelo apoio financeiro através das bolsas concedidas.

À Antonela, pelos desenhos.

Ao Fermínio Cesar Pollachini, pelos auxílios técnicos prestados.

Ao Valdir e à Lory, pela correta datilografia.

À FAPESP e ao CNPq, pelos auxílios ao projeto de pesquisa.

À minha mãe  
ao meu pai  
ao Marcos e  
ã Nice.

## I N D I C E

	PÁG.
Relação das Figuras .....	iii
Relação das Tabelas .....	iv
Resumo .....	vii
Abstract .....	viii
INTRODUÇÃO .....	1
Capítulo I - OS CONDUTORES SUPERIÔNICOS .....	5
1. Introdução .....	5
2. Desordem da Sub-rede .....	6
3. Movimentos Cooperativos de Ions .....	9
4. Transição de Fase e Classificação de alguns Sólidos Iônicos quanto à sua Condução Iônica .....	12
5. Aplicações dos Eletrólitos Sólidos ...	14
6. Aspectos do Condutor Superiônico $\beta$ -Eucryptite .....	16
6.1. Estrutura e Transição de Fase ....	16
6.2. Transição de Fase Induzida por Pressão .....	18
6.3. Condutividade Iônica em $\text{LiAlSiO}_4$ ..	20
6.4. Propriedades Dielétricas .....	21
Capítulo II - ESPALHAMENTO RAMAN EM CRISTAIS .....	23
1. Efeito Raman de Primeira Ordem .....	23
1.1 Cristais Cúbicos .....	25
1.2 Cristais Uniaxiais .....	25
1.3 Cristais Biaxiais .....	26
2. Espalhamento Raman em Condutores Su- periônicos .....	27
2.1 Aspectos Gerais .....	27

2.2	Modelo de Huberman("Hopping Modell"	30
2.3	Modelo de Geisel ("Liquid-Like Picture").....	32
2.4	Aspectos Relacionados com os Es- pectros Raman dos Condutores Su- perfônicos .....	35
Capítulo III - ESPALHAMENTO RAMAN NO CONDUTOR SUPERIO-		
	NICO $\beta$ -EUCRYPTITE .....	41
1.	Introdução .....	41
2.	Modos da Célula Primitiva .....	43
3.	Medidas Experimentais .....	48
4.	Resultados e Discussões .....	51
	a) Região dos Modos Externos .....	61
	b) Região dos Modos Internos .....	65
	c) Variação da Temperatura .....	70
5.	Conclusões .....	84
Apêndice A: DETERMINAÇÃO DAS COMPONENTES DO TENSOR RA-		
	MAN DE POLARIZABILIDADE .....	88
Apêndice B: MODOS DA CÉLULA PRIMITIVA (ANÁLISE VI-		
	BRACIONAL).....	90
REFERÊNCIAS.....		95

Relação das Figuras

Fig.I-1	- Mecanismo "caterpillar" de movimento iônico.....	11
Fig.I-2	- Movimento cooperativo de dois ions com energia de ativação igual a zero.....	11
Fig.I-3	- Diagrama de célula eletroquímica de sódio-enxofre.....	15
Fig.I-4	- Ilustração esquemática da estrutura do $\beta$ -Eucryptite.....	17
Fig.I-5	- Diagrama da estrutura do $\beta$ -Eucryptite (projetada no plano (x + y) ).....	19
Fig.I-6	- Diagrama da estrutura do $\beta$ -Eucryptite (projetada ao longo do eixo-z).....	19
Fig.I-7	- Curva de condutividade iônica do $\beta$ -Eucryptite....	20
Fig.II-1	- Diagramas de energia mostrando a diferença entre forças eletrostáticas e forças anisotrópicas.....	27
Fig.II-2	- Espectro Raman do AgI, baseado no modelo de Geisel.....	34
Fig.II-3	- Espectros Raman em função da temperatura para os haletos de alcalinos terrosos.....	37
Fig.II-4	- Espalhamento Raman no AgI- fase Wurtzite e fase desordenada.....	38
Fig.II-5	- Espectros de baixa frequência para fonons tipo $E_{2g}$ em isomorfos do $\beta$ - $Al_2O_3$ .....	39

Fig.III-1	- Amostra de $\beta$ -Eucryptite e posições dos eixos cristalográficos.....	48
Fig.III-2	- Diagrama de blocos da montagem experimental para espalhamento a $90^\circ$ .....	50
Fig.III-3	- Diagrama de blocos da montagem experimental para espalhamento a $180^\circ$ .....	50
Fig.III-4	- Espectros de fonons $A_1(x(zz)y)$ e $E_2(x(yx)y)$ em temperatura ambiente.....	56
Fig.III-5	- Espectros de fonons $A_1(z(xx)\bar{z})$ e $E_2(z(xy)\bar{z})$ , em temperatura ambiente.....	57
Fig.III-6	- Espectros de fonons $E_1$ , em temperatura ambiente.....	58
Fig.III-7	- Diagrama de correlação para o $\beta$ -LiAlSiO <sub>4</sub> .....	67
Fig.III-8	- Espectros de Fonons $A_1$ , em diferentes temperaturas.....	74
Fig.III-9	- Espectros de fonons $E_2$ , em diferentes temperaturas.....	77
Fig.III-10	- Espectros de fonons $E_1$ , em diferentes temperaturas.....	82

## Relação de Tabelas

Tabela I-1	- Condutores superiônicos e os vários tipos de transição.....	13
Tabela III-1	- Posição dos átomos na célula unitária(fases de baixa e alta temperatura.....	45
Tabela III-2	- Análise vibracional do $\beta$ -LiAlSiO <sub>4</sub> - baixa temperatura.....	46
Tabela III-3	- Análise vibracional do $\beta$ -LiAlSiO <sub>4</sub> - alta temperatura.....	47
Tabela III-4	- Fonons A <sub>1</sub> e E <sub>2</sub> no $\beta$ -Eucryptite.....	59
Tabela III-5	- Fonons E <sub>1</sub> no $\beta$ -Eucryptite.....	60
Tabela III-6	- Vibrações externas do $\beta$ -Eucryptite, atribuições e correlação com modos externos do quartzo.....	64
Tabela III-7	- Vibrações internas do $\beta$ -Eucryptite, atribuições e correlação com modos internos do quartzo.....	69
Tabela III-8	- Variação das frequências e das intensidades de fonons tipo A <sub>1</sub> , com a temperatura.....	75



Tabela III-9	- Variação das frequências e das intensidades de fonons tipo $E_2$ , com a temperatura.....	78
Tabela III-10	- Variação das frequências e das intensidades de fonons tipo $E_1$ , com a temperatura.....	83

R E S U M O

Usando técnicas de espalhamento Raman, estudamos os modos normais de vibração e a dinâmica do movimento iônico, no condutor superiônico  $\beta$ -Eucryptite, como função da temperatura, da temperatura ambiente a  $\sim 750^{\circ}\text{C}$ . Nossos resultados confirmaram que a alta condutividade iônica apresentada por ele ( $\sim 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , em  $600^{\circ}\text{C}$ ), pode ser explicado em termos do movimento altamente correlacionado de ions  $\text{Li}^{+}$ , produzidos pelos canais estruturais e pela distribuição desordenada desses ions em temperaturas elevadas. Essa alta condutividade iônica é obtida por meio de uma transição de fase gradual de ordem desordem que se processa no intervalo de temperaturas de 500 a  $600^{\circ}\text{C}$ .

Como a estrutura do  $\beta$ -Eucryptite apresenta similaridades com a do quartzo, as frequências dos fonons nos dois cristais são quase as mesmas. No entanto, desde que a zona de Brillouin do  $\beta$ -Eucryptite é metade da do quartzo, fonons característicos de pontos críticos no quartzo são ativos em Raman, no  $\beta$ -Eucryptite. Além disso, observamos o aparecimento de fatores extras nos espectros Raman do  $\beta$ -Eucryptite associados aos movimentos vibracionais e difusivos dos ions  $\text{Li}^{+}$ .

A B S T R A C T

By using Raman scattering techniques, we have studied the normal modes of vibration and the dynamics of the ionic motion in the superionic conductor  $\beta$ -Eucryptite, as a function of temperature, from room temperature to  $\sim 750^{\circ}\text{C}$ . Our results have proved that the high ionic conductivity it displays ( $\sim 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , at  $600^{\circ}\text{C}$ ), can be explained in terms of the highly correlated  $\text{Li}^{+}$  motions, brought about by the structure channels and by the disordered distribution of these ions in high temperatures. This high ionic conductivity is achieved via a gradual order-disorder phase transition which takes place at the  $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$  range of temperatures.

As the structure of the  $\beta$ -Eucryptite shows similarities to quartz, the phonon frequencies in both crystals are nearly the same. However, since the  $\beta$ -Eucryptite Brillouin zone is halved compared with that of quartz, phonons characteristic of critical points in quartz are Raman active in  $\beta$ -Eucryptite. Furthermore, we have noted the appearance of extra features in Raman spectra of  $\beta$ -Eucryptite, attributed to vibrational and diffusive motions of  $\text{Li}^{+}$  ions.

## I N T R O D U Ç Ã O

O  $\beta$ -Eucryptite ( $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub>) pertence à classe dos condutores superiônicos. Os condutores superiônicos são caracterizados por apresentarem altas condutividades iônicas associadas à grande mobilidade de íons condutores de carga, que constituem numa de suas subredes, através de subrede rígida complementar. Baixas energias de ativação para esse movimento iônico são verificadas, atribuídas a movimentos altamente correlacionados de íons em canais estruturais da rede rígida.

As altas condutividades iônicas inerentes aos condutores superiônicos, os tornam materiais promissores na construção de alguns dispositivos especiais, tais como condensadores de alta capacitância, marca-passos cardíacos, e sobretudo em baterias de alta densidade de energia usadas em veículos elétricos.

A dinâmica dos íons condutores, responsáveis pelas anomalias apresentadas, nessas propriedades físicas, dão origem a alguns modos de vibração que podem ser observadas usando técnicas de espalhamento Raman. Um outro aspecto que se observa é que as altas condutividades iônicas apresentadas pelos condutores superiônicos, são obtidas por meio de transições de fase ordem-desordem, bem definidas com a temperatura.

No Capítulo I, em seguida a uma breve introdução tentamos descrever alguns aspectos teóricos dos condutores superiônicos. Discutimos, em particular, aspectos relacio

nados com sua alta condutividade iônica, as baixas energias de ativação de movimento dos íons portadores de carga, as transições de fase sofridas por eles, e suas aplicações na construção de dispositivos especiais. Em seguida apresentamos alguns aspectos do condutor superiônico  $\beta$ -Eucryptite, ou sejam estrutura e transição de fase, propriedades dielétricas, e condutividade iônica. A dinâmica dos íons Li são responsáveis pelos comportamentos anômalos apresentados em algumas de suas propriedades físicas.

Considerações gerais envolvendo efeito Raman de primeira ordem abrem o Capítulo II, que trata basicamente de espalhamento Raman em condutores superiônicos, mostrando a importância dessa técnica no estudo de sólidos desordenados. Em seguida descrevemos a dinâmica do movimento iônico e em particular as excitações elementares do sistema acoplado por tador-fonon baseados em dois modelos diferentes. Supondo dois tipos de movimentos para os íons móveis um oscilatório e um movimento difusivo, Huberman (17) propôs, num desses modelos, a existência de dois regimes de resposta para os condutores superiônicos, que depende da frequência de excitações externas: uma resposta associada ao movimento difusivo, para frequências baixas ( $< 50\text{cm}^{-1}$ ) e uma resposta associada ao movimento oscilatório, para frequências relativamente altas ( $50\text{cm}^{-1} < \omega_0 < 100\text{cm}^{-1}$ ). Por outro lado, Geisel (19) considera movimentos vibracionais e difusivos ocorrendo ao mesmo tempo, e trata a dinâmica dos íons movendo-se num potencial plano.

Em seguida damos alguns exemplos de espectros Raman de condutores superiônicos procurando associar os fato-

res distintos que aparecem nos espectros com o movimento dos ions m̄oveis.

No Capitulo III apresentamos nossos resultados de espalhamento Raman do  $\beta$ -Eucryptite, em função da temperatura, e em diversas orientações. Fizemos uma análise vibracional dos modos de vibrações óticas nesse cristal por meio de cálculos de teoria de grupo. A semelhança entre a estrutura do  $\beta$ -Eucryptite e a do quartzo permitiu que fizéssemos uma correlação entre as frequências dos modos óticos ativos em Raman observados no  $\beta$ -Eucryptite, e as do quartzo, segundo Saksena (30); além disso, desde que a zona de Brillouin do  $\beta$ -Eucryptite é metade da do quartzo, encontramos, em nos sos espectros, fonons característicos de pontos críticos no quartzo, e que SiSo, por exemplo, ativos no  $\beta$ -Eucryptite.

Nossos estudos de espalhamento Raman do  $\beta$ -Eucryptite em função da temperatura mostram modificações profundas nos espectros a medida que se eleva a temperatura e atravessamos a região de temperaturas onde ocorre a transição de fase ( $500-600^{\circ}\text{C}$ ). A presença de uma linha larga e in tensa em  $\sim 175\text{ cm}^{-1}$ , violando as regras de teoria de grupos, sugerem que ela está associada aos movimentos de oscilações dos ions  $\text{Li}^{+}$ , que em alta temperatura se encontram desordenados e distribuídos estatisticamente em todos os si tios da rede. De fato, à medida que abaixamos a temperatura essa linha fica menos intensa e apresenta estrutura resolvi da com o aparecimento de dois modos ( $160$  e  $188\text{ cm}^{-1}$ ), que po dem ser atribuídos a movimentos oscilatórios dos ions  $\text{Li}^{+}$  em si tios localizados em dois canais estruturais diferentes.

Com o aumento da temperatura há o aparecimento de uma linha quasielástica atribuída aos movimentos difusivos dos ions  $\text{Li}^+$ . Essa linha típica dos condutores superiônicos, tem a forma de uma asa sobre a linha Rayleigh que se alarga com o aumento da temperatura.

## C A P Í T U L O I

OS CONDUTORES SUPERIÔNICOS

## 1. Introdução

Existem dois tipos de condutividade: a eletrônica e a eletrolítica. A primeira não envolve transporte de matéria, enquanto a segunda, sim. Ambas ocorrem em todos os estados da matéria em maior ou menor grau. Mesmo quando estamos interessados em condutividade eletrolítica em sólidos, não se pode deixar de considerar a condutividade eletrônica, porque ela existe, mesmo que seja extremamente baixa. Esse não é o caso da condutividade eletrolítica - um cristal deve conter íons para tê-la.

Eletrolitos sólidos são materiais que tem condutividade eletrolítica no estado sólido. Muitos investigadores se referem a sólidos iônicos com defeitos estruturais pontuais, como sendo eletrolitos sólidos. Eles ocorrem, principalmente, como resultado de uma concentração de defeitos em equilíbrio, que existe em quase todos os cristais. A origem da condutividade em tais cristais está associada com a aniquilação e recriação de tais defeitos. Entre os cristais desse tipo estão os haletos de alcalinos, os haletos de prata (exceção feita ao  $\alpha$ -AgI), e muitos outros.

Segundo Geller (1), os cristais já mencionados são eletrolitos sólidos "por acidente". Em geral eles possuem condutividades muito baixas e altas entalpias de ativação para os portadores de carga. Nos eletrolitos sólidos verdadeiros, o



fenômeno da condutividade eletrolítica está associado com suas estruturas cristalinas. Entre as características estruturais, está o excesso do número de sítios disponíveis para os portadores, em relação ao número de portadores, e, em geral, pode-se ver pela estrutura, que os canais de difusão dos íons condutores estão dispostos paralelamente ao eixo que liga os centros das faces dos poliedros formados por ânions, no caso dos condutores serem cátions, e por ânions e cátions, no caso onde os portadores de carga são os ânions.

A expressão "condutor superiônico" tem sido muito difundida; contudo, ela não é usada por muitos autores pois ela pode conduzir a enganos grosseiros, tanto que tem mesmo a parecido na forma inversa, como "supercondutor iônico", e não há a menor relação entre esses materiais e os supercondutores. O termo "condutor superiônico" se refere a um eletrolito sólido verdadeiro. Por causa da importância do desenvolvimento da eletroquímica do condutor misto iônico-eletrônico, o condutor com defeito pontual de rede é, em geral, incluído como eletrolito sólido.

## 2. Desordem da Subrede

Em cristais quase perfeitos, a difusão atômica (iônica) está sempre ligada à existência de defeitos em pontos da rede ( 2 ). Os tipos mais comuns de difusão em cristais são a difusão através de lacunas ("vacancy diffusion") e a difusão através de sítios intersticiais ("interstitial diffusion"). Em cristais iônicos, tal movimento de íons, sob a influência de um campo externo, cria uma corrente iônica. A condutividade io

nica,  $\sigma$ , é geralmente descrita por uma equação de Arrhenius

$$\sigma = \left( \frac{C}{kt} \right) \exp( - u/kt) \quad (I-1)$$

onde  $u$  é a energia de ativação do movimento do ion,  $k$  a constante de Boltzmann, e  $T$  a temperatura.  $C$ , o fator pre-exponencial, é dado por

$$C = \left( \frac{1}{3} \right) (Ze)^2 n d^2 \omega_0 \quad (I-2)$$

onde  $Ze$  é a carga do ion condutor,  $n$  a densidade de defeitos (a densidade de lacunas, no caso da difusão através de lacunas ou a densidade de ions intersticiais, no caso da difusão através de interstícios),  $d$  é a distância entre os pulos do ion, em geral a distância do par ionico mais próximo, e  $\omega_0$  é uma frequência bem definida, conhecida como "attempt frequency", atribuída aos movimentos vibracionais dos ions moveis, quando estes se encontram desacoplados das vibrações do resto da rede. O coeficiente de difusão correspondente,  $D$ , é definido por

$$D = D_0 \exp( - u/kt) \quad (I-3)$$

$$D_0 = \frac{C}{Z^2 e^2 n} \quad (I-4)$$

e, portanto,

$$\sigma = \frac{n(Ze)^2 D}{kT} \quad (I-5)$$

A última equação é conhecida como a relação de Nernst-Einstein. A derivação dessas equações pode ser prontamente obtida pelos cálculos da teoria de "random walk" (2), supondo um valor pequeno para  $n$ . Uma nota interessante: uma medida de  $D$  no regime

de alta condutividade, dá, em geral, um valor de  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$  (3) que é o valor do coeficiente de difusão encontrado para água - em temperatura ambiente! Além disso, se apenas um tipo de ion for o portador de carga( como geralmente acontece em condutores superiônicos), uma estimativa para a concentração de portadores, em uma dada temperatura, dá um valor da ordem de  $n \approx 10^{22}$  portadores/ $\text{cm}^3$  ( para um valor medido de  $\sigma \approx 10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , à mesma temperatura).

Considerando especificamente a difusão através de sítios disponíveis ("vacancy diffusion"), vê-se pela Eq. I-2 que, para se ter alta condutividade ionica, o número de sítios deve ser suficientemente grande para que o número de ions efetivos que contribuem para difusão possa ser grande. Em outras palavras, se pudermos encontrar cristais, onde o número de sítios disponíveis for maior do que o número de ions que se difundem, de modo que esses possam se distribuir sobre os sítios, em temperaturas relativamente baixas, podemos esperar alta condutividade ionica. Para que tais sólidos sejam rígidos, a desordem deve ocorrer somente em uma das subredes, onde existem ions em difusão. Um dos exemplos mais conhecidos de eletrolito sólido onde ocorre essa situação, é o  $\alpha\text{-AgI}$ , onde os ions I formam uma subrede rígida cúbica de corpo centrado enquanto os ions  $\text{Ag}^+$  se distribuem homogeneamente nos sítios intersticiais da rede de iodo. Strock (4) foi quem primeiro salientou - que ions  $\text{Ag}^+$  estavam distribuidos estatisticamente sobre um grande número sítios; a alta condutividade ionica do  $\alpha\text{-AgI}$  - foi atribuída a essa situação. A  $\beta$ - alumina possui características semelhantes, com a diferença que o número de ions  $\text{Na}^+$  é maior do que o número sítios cristalográficos equivalentes.

Portanto, nesse caso, os ions  $\text{Na}^+$  são forçados a se distribuírem sobre um grande número de sítios disponíveis ( não equivalentes), mais numerosos que o número de ions  $\text{Na}^+$  (5). A situação apresentada nos dois exemplos acima é chamada "desordem da subrede". Esses ions em difusão constituem, essencialmente, uma das subredes em qualquer condutor superionico. Portanto, pode-se traçar um esquema desses sólidos, como sendo sistemas onde os ions de uma subrede formam um "líquido" carregado que se difunde através dos canais formados pela rede cristalina que constitui a subrede complementar.

Em eletrolitos sólidos mais complexos, os ions de condução estão distribuídos de maneira não uniforme, em posições cristalográficas não equivalentes. Entretanto, a energia de ativação media para o movimento ionico é pequena comparada com a dos solidos normais. Em alguns condutores ionicos as energias de ativação são da ordem de 0.1 a 0.2 eV. Esse valor baixo da energia de ativação é, de fato, um critério melhor do que a própria condutividade ionica para se caracterizar os condutores ionicos. Os baixos valores das energias de ativação dessas substâncias são atribuídos, em geral, às suas características estruturais específicas. No entanto, as energias de ativação - extremamente baixas apresentadas por alguns condutores ionicos se tornam difíceis de serem explicados apenas por fatores estruturais. Como veremos na próxima seção, pelo menos uma parte da redução do valor da energia de ativação pode ser atribuída a movimentos cooperativos de ions, que ocorrem em sistemas desordenados.

### 3. Movimentos cooperativos de ions

A descrição comum da difusão iônica, ou condução

é baseada no pulo de um ion na rede, em termos da teoria do movimento aleatório ("random walk theory"). É, entretanto, muito difícil de se dar explicações razoáveis à condução extremamente rápida, com energias de ativação muito baixas, dentro do contexto da teoria de "random walk". Para superar essas dificuldades, alguns modelos de movimento cooperativo de íons foram propostos.

Um dos mais conhecidos movimentos cooperativos de ions adotados na teoria de difusão envolve dois íons; um, - num sítio intersticial e, o outro, um sítio regular adjacente, cooperam entre si de tal modo que o ion intersticial substitui o ion no sítio regular, forçando-o a um sítio intersticial adjacente (6). Um modelo semelhante, baseado num mecanismo de lacunas, que envolve um grande número de íons, foi também proposto. Nesse modelo, uma fila de ions move-se cooperativamente através de um canal, com cada ion percorrendo a distância interatômica, e desse modo, como resultado, a lacuna move-se uma distância  $nd$  onde  $n$  é o número de ions envolvidos na fila e  $d$  a distância interatômica (Fig. I-1). Tal movimento cooperativo é chamado de "caterpillar mechanism".

Movimentos cooperativos de ions como os discutidos acima são encontrados especialmente em redes desordenadas, e são responsáveis pela redução da energia de ativação de movimento do grupo de íons. Em redes desordenadas, devido à disponibilidade de sítios intersticiais extras, os ions condutores não estão necessariamente nos poços de potencial periodico regular da rede. Portanto, num movimento cooperativo de ions com distância interionica fina, os íons não se movimentam pelo canal em fase com periodo do potencial. Na figura I-2, a relação

está mostrada esquematicamente para dois íons; um íon ocupa o poço do potencial enquanto o íon vizinho ocupa o topo da barreira do potencial. Se esses dois íons se movem mantendo fixa a distância interiônica, cria-se uma situação onde um íon se move para cima da barreira de potencial enquanto o outro íon se move para baixo. Como resultado, a altura da barreira de potencial - para o movimento cooperativo é eliminada.

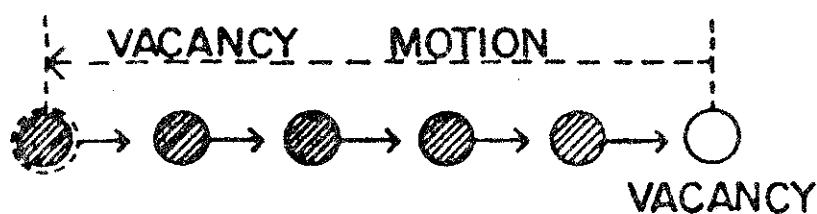


Fig.I-1. Mecanismo "Caterpillar" de movimento iônico

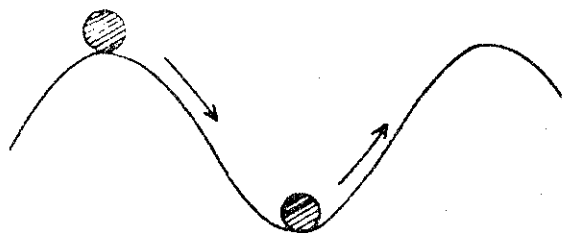


Fig.I-2. Movimento cooperativo de dois íons com energia de ativação igual a zero

#### 4. Transição de fase e classificação de alguns sólidos iônicos quanto à condução iônica.

O'Keefe (7) classificou, empiricamente, alguns sólidos iônicos em três categorias conforme a sua condução iônica, como mostrado na tabela I-1. Na maioria dos casos os condutores superiônicos sofrem uma transição de fase de um estado de condução iônica fraca, em baixa temperatura, a um estado altamente condutor, em alta temperatura, com energia de ativação para o movimento iônico e fator pré-exponencial (definido na seção 2) característicos de líquidos. Sólidos que podem ser chamados de sais normais ( $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$ , haletos de alcalinos, etc...), não sofrem tal "transformação não-condutor/condutor", mas se tornam altamente condutores somente quando fundidos. A mudança na condutividade varia, em geral, de  $\sim 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  a  $\sim 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Por outro lado, alguns condutores superiônicos, notadamente os sais de  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cu}^+$  ( $\text{AgI}$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{CuBr}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrBr}_2$ , etc...), apresentam uma transição de fase de primeira ordem a um estado de alta condução. As condutividades iônicas pouco acima e pouco abaixo da temperatura de transição, estão no mesmo intervalo que as dos sais normais pouco acima e pouco abaixo da temperatura de fusão. Há também um número de sólidos onde a transformação não condutor/condutor, não é uma transição de primeira ordem, como nos sais de  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cu}^+$ , mas estende-se através de um intervalo substancial de temperaturas. Através desse intervalo da transição, a condutividade passa suavemente dos valores encontrados para os sais normais aos valores encontrados nas fusões iônicas (conhecida como transição de Faraday, porque Faraday foi o primeiro a observar a existência de sólidos

ionicos que apresentavam a transição não-condutor/condutor). O  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> pertence a essa classe de condutores ionicos sólidos. Outros exemplos de sólidos ionicos que apresentam, transição de Faraday são Na<sub>2</sub>S, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, CaF<sub>2</sub>, PbF<sub>2</sub>, etc

Tabela I-1 - Exemplos de materiais que apresentam os vários tipos de transição (O'Keeffe (7) )

Classe I	Fusões normais haletos de alcalinos, PbCl <sub>2</sub> , MgCl <sub>2</sub> , CaBr <sub>2</sub> , YCl <sub>3</sub>
Classe II	Transição de primeira ordem Condutores de cátion: Sais de Ag <sup>+</sup> e Cu <sup>+</sup> , por ex., CuBr, CuI, AgI, Ag <sub>2</sub> S Condutores de ânion: LuF <sub>3</sub> , YF <sub>3</sub> , BaCl <sub>2</sub> , SrBr <sub>2</sub> , Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Classe III	Transição de Faraday Condutores de cátion: Na <sub>2</sub> S, Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> , LiAlSiO <sub>4</sub> Condutores de ânion: CaF <sub>2</sub> , SrF <sub>2</sub> , SrCl <sub>2</sub> , PbF <sub>2</sub> , LaF <sub>3</sub> , CeF <sub>3</sub>



## 5. Aplicações dos eletrolitos sólidos

Alguns eletrolitos sólidos tem sido investigados para aplicação em dispositivos eletroquímicos (os dispositivos eletroquímicos diferem dos dispositivos eletrônicos, uma vez que a passagem de corrente nos primeiros requer o movimento e a transferência de ions e eletrons). Porém, o número de materiais que possuem condutividade iônica suficiente, em temperatura baixa, para serem usados em dispositivos práticos está extremamente restrito aos condutores de íon  $\text{Ag}^+$ , em particular o  $\text{Rb Ag}_4 \text{I}_5$ , e, em menor extensão, a alguns condutores iônicos de  $\text{Li}^+$ . Entretanto, o interesse comercial maior hoje em dia, está nos condutores iônicos de  $\text{Li}^+$ , que tem sido amplamente aplicados em baterias primárias de alta densidade de energia, usados em aplicações especializadas, como marca-passos cardíacos. O maior número de dispositivos desenvolvidos para os condutores de íon  $\text{Ag}^+$ , apesar de oferecerem potenciais únicos, por causa de suas resistividades iônicas baixas, não tiveram importância comercial substancial.

Eletrólitos sólidos são também usados na construção de capacitores eletroquímicos. O fato desses capacitores serem grandes armazenadores de energia, os tornam dispositivos ideais para o uso em amplificadores operacionais. Em aplicações como dispositivos temporais, os tempos mais disponíveis são diversas ordens de grandeza maiores do que os que podem ser obtidos com capacitores convencionais, isto é, horas ou dias comparados a segundos. Esse dispositivo pode também ser usado como elemento de memória.

Nos anos recentes tem havido um esforço considerável para se desenvolver novos tipos de baterias de alta energia, cuja aplicação mais importante está voltada para veículos elétricos, onde são necessárias alta densidade de energia (150-200 wh/kg), baixo custo, e vida longa. Diversos sistemas estão sendo desenvolvidos, e um desses é a bateria de sódio-enxofre utilizando o condutor superiônico  $\beta$ -alumina. Basicamente a bateria consiste de um anodo de sódio fundido e um cátodo de enxofre fundido, separados por um eletrólito de  $\beta$ -alumina, - que atua como recipiente para o anodo de sódio (Figura.I-3). A

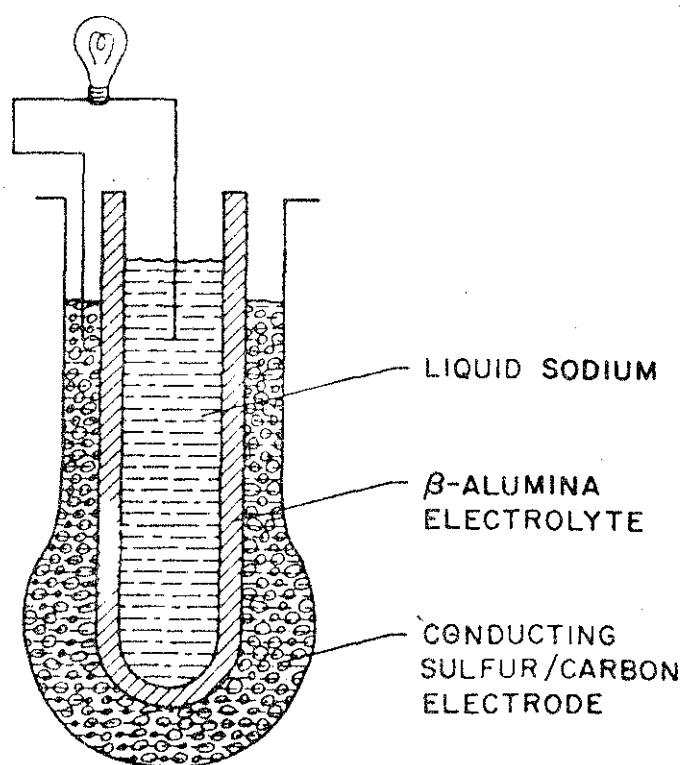


Fig.I-3. Diagrama de célula eletroquímica de sódio-enxofre

Ford Motor Co. desenvolveu e testou uma bateria de Na-S, de 24 células, que fornece 12V de tensão. Verificou-se uma potência de pico de 400W. Um teste mais expressivo foi realizado pela

Electricity Council Research Center, onde um veículo foi equipado com uma bateria de Na-S, de 960 células, 50 KWh e 100V. A bateria foi projetada para dar uma potencia media de 15.5Kw, - 29Kw de potencia de pico. A densidade de potencia foi de 36 W/kg, longe do valor projetado 120-200 wh/kg. Entretanto, o teste - mostrou que o sistema Na-S pode ser usado para potencia de tração, e sem dúvida a performance do sistema melhorará à medida que células de melhor qualidade forem sendo produzidas.

## 6. Aspectos do condutor superionico $\beta$ -Eucryptite

### 6.1) Estrutura e transição de fase

A estrutura do quartzo é a base das estruturas de uma série de silicatos de aluminio. Uma parte dos átomos de Si é substituída por átomos de Al. A carga menor do Al, comparada à do Si, é compensada por pequenos ions positivos.(8).

O  $\beta$ -Eucryptite, ou  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub>, tem uma transição de fase, tipo ordem-desordem, acima de 500°C. O grupo espacial usado para a descrição de sua estrutura é o  $D_6^4$  (ou P6<sub>2</sub>22), com tres unidade de formula por celula unitária. A supercela - do  $\beta$ -Eucryptite tem quatro canais estruturais paralelos ao eixo -z; um desses canais, o canal principal (A) coincide com o eixo  $6_2$ , enquanto os outros tres canais secundários (b) estão localizados em  $(0, \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2}, 0)$ , e  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  (Fig. I-4). Considerando a direção do eixo-z, sua estrutura, na fase de alta temperatura, pode ser entendida fazendo-se uma substituição de átomos de Si por átomos de Al em camadas intermediárias da estrutura do quartzo. Átomos de oxigênio ocupam camadas

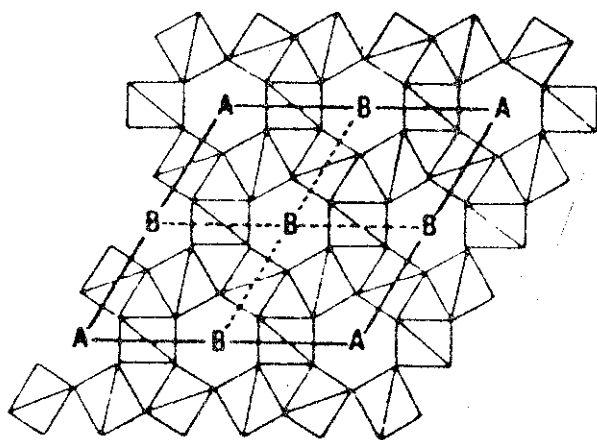


Fig. I-4. Ilustração esquemática de estrutura do  $\beta$ -Eucryptite mostrando os tetraedros para a subcelula ideal. Os átomos de Li em canais tipo-A estão localizados em  $Z=0, 1/3$ , e  $2/3$ .

intermediárias entre as de Si e Al e estão ligados aos átomos de Si através de fortes ligações, constituindo camadas de moléculas tetraedricas de  $\text{SiO}_4$ . Como consequência, a célula unitária do  $\beta$ -Eucryptite é duas vezes maior que a célula unitária do quartzo apenas ao longo do eixo-c, podendo-se escrever

$$C_{\text{alta temp.}}(E) = 2C_{\text{alta temp.}}(Q)$$

$$a_{\text{alta temp.}}(E) = a_{\text{alta temp.}}(Q)$$

Os íons Li, que compensam a diferença de carga, resultado da substituição dos átomos de Si por Al, ocupam sítios nos canais estruturais com mesmas coordenadas  $Z$  que átomos de Al. As coordenadas dos íons Li na célula unitária são dados por  $(0, 0, \frac{1}{2})$ ,  $(0, 0, \frac{1}{6})$ ,  $(0, 0, \frac{5}{6})$  (9). Essa estrutura pode ser vista projetada no plano  $(x + y)$  (Fig. I-5). Os números do lado de cada camada representam as coordenadas ao longo do eixo-Z. Os números entre parenteses indicam as coordenadas do átomos no plano  $(x, y)$ . Na Fig. I-6 essa estrutura pode ser vis

ta projetada ao longo do eixo-Z.

A estrutura do  $\beta$ -Eucryptite na fase de baixa temperatura continua sendo descrita pelo grupo espacial  $D_6^4$ . - Existem doze unidades de formula por célula unitária. Nessa - fase, a célula unitária é duas vezes maior na direção dos eixos a e b, em relação à fase de alta temperatura. Os átomos de Si sofrem pequenos deslocamentos em suas posições nas direções - dos eixos a e b. As posições dos átomos de Li ao longo do eixo -z dependem do tipo de canal que eles ocupam - isto é, átomos de Li em canais tipo-A tem as mesmas coordenadas z que átomos de Al, enquanto que átomos de Li em canais tipo-B tem mesmas coordenadas z que átomos de Si, ou sejam:  $\frac{1}{6}$ ,  $\frac{3}{6}$ ,  $\frac{5}{6}$  em canais principais tipo-A e  $0$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$  em canais secundários tipo- B. As dimensões dos eixos da célula unitária do  $\beta$ -Eucryptite nas duas fases, e do quartzo estão relacionados da seguinte forma- (8)

$$\begin{matrix} a \\ \text{baixa temp.} \end{matrix} (E) = 2 \begin{matrix} a \\ \text{alta temp.} \end{matrix} \quad \begin{matrix} (E) = 2a \\ \text{alta temp} \end{matrix} \quad (Q)$$

$$\begin{matrix} c \\ \text{baixa temp.} \end{matrix} (E) = \begin{matrix} c \\ \text{alta temp.} \end{matrix} \quad \begin{matrix} (E) = 2c \\ \text{alta temp.} \end{matrix} \quad (Q)$$

## 6.2)- Transição de fase induzida por pressão

Morosin e Peercy (10) encontraram uma transição de fase induzida por pressão no  $\beta$ -Eucryptite usando medidas de espalhamento Raman e Raios-x. Segundo eles, o cristal sofre uma transição de fase em  $\sim 8$ kbar, em temperatura ambiente. Os espectros Raman foram medidos de 0 a 10 kbar a  $300^\circ\text{K}$ , e em função

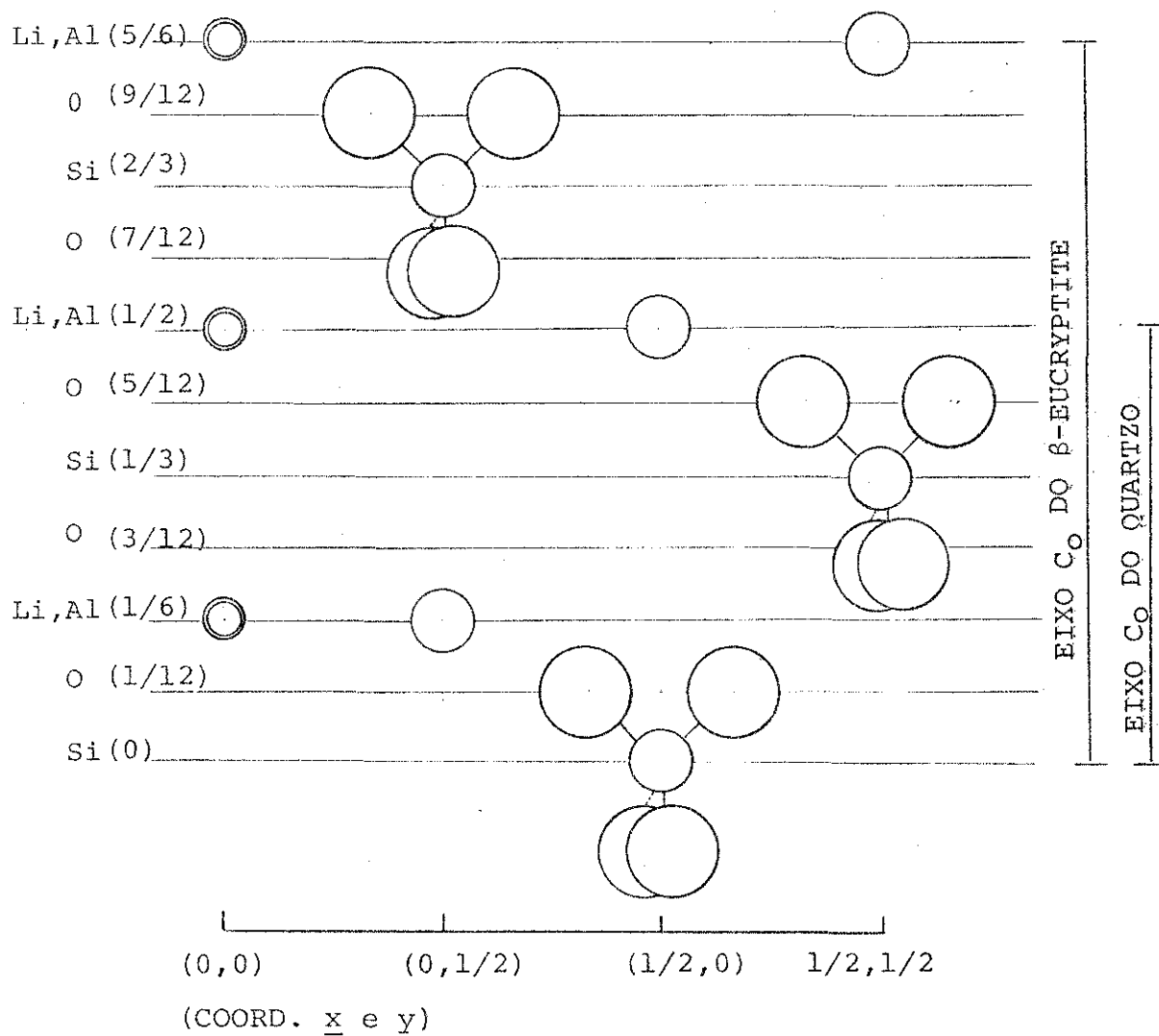


Fig.I-5. Diagrama da estrutura do  $\beta$ -Eucryptite, na fase de alta temperatura, projetada no plano  $(x + y)$

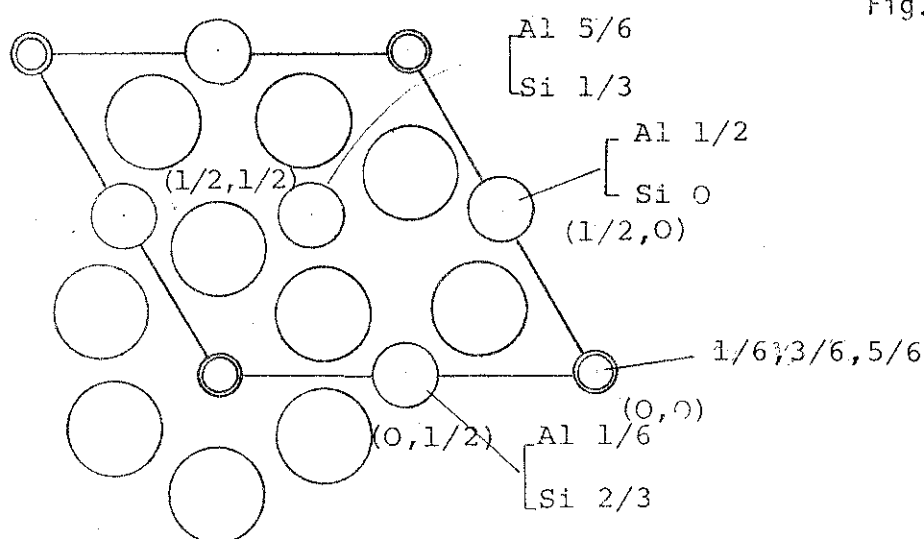


Fig.I-6. Diagrama da estrutura do  $\beta$ -Eucryptite, na fase de alta temperatura, projetada ao longo do eixo-z

da temperatura à pressão de 1 bar. Ocorrem mudanças significativas quando o cristal passa para a fase de alta pressão; entre - tanto os espectros observados quando se diminuem a pressão a 1 bar são essencialmente idênticos aos observados em 9 kbar; após os cristais permanecerem à pressão atmosférica em temperatura ambiente alguns dias, os espectros se tornam idênticos aos espectros originais a 1 bar. Assim, segundo Morosin e Peercy, a fase de alta pressão é metaestável à pressão de 1 bar.

### 6.3) Condutividade iônica em $\text{LiAlSiO}_4$

Johnson et al (11) realizaram medidas da condutividade iônica em materiais de  $\text{LiAlSiO}_4$ , em função da temperatura. Sabe-se que materiais de  $\text{LiAlSiO}_4$  são bons condutores de  $\text{Li}^+$  em altas temperaturas ( $\sim 600^\circ\text{C}$ ). A Fig. I-7 mostra os dados da condutividade em função da temperatura para os materiais  $\text{LiAlSiO}_4$  vidro,  $\text{LiAlSiO}_4$  vidro-cerâmica ( $\beta$  - Eucryptite),

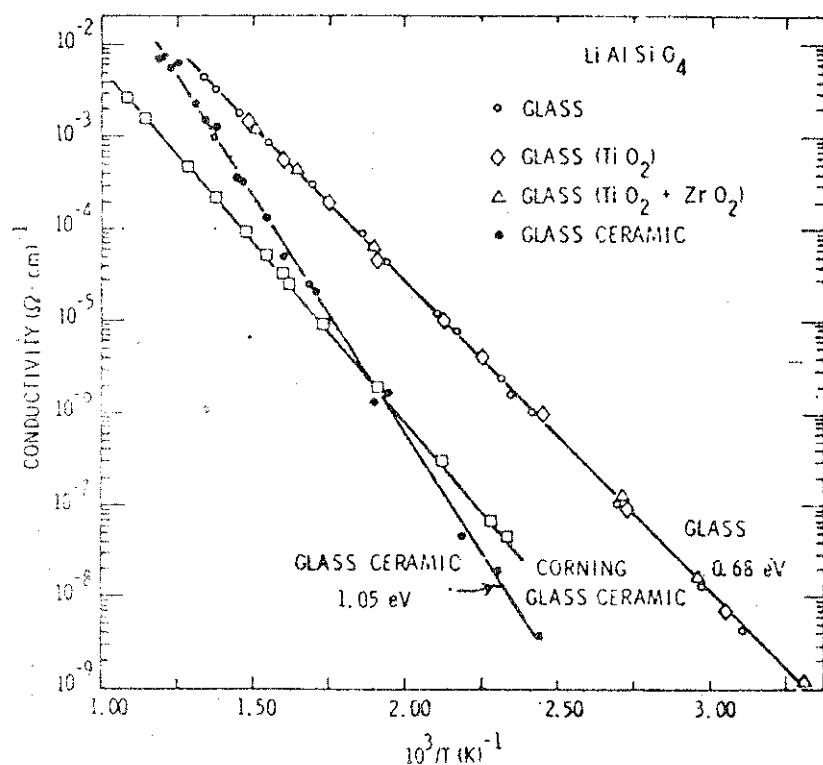


Fig. I-7. Condutividade iônica no  $\text{LiAlSiO}_4$  vidro com agentes de nucleação, e vidro cerâmica  $\beta$ -Eucryptite

e um tipo de  $\beta$  - Eucryptite, obtido pela Corning Glass Works, - contendo menos átomos de Li. Os resultados mostram que (1) a condutividade iônica é termicamente ativada,  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$ , (2) agentes de nucleação não afetam a condutividade iônica do vidro (3) a condutividade do  $\text{LiAlSiO}_4$  vidro é maior do que a condutividade do  $\beta$  -Eucryptite, no intervalo de temperaturas examinado, e (4) a condutividade do  $\beta$ -Eucryptite produzido pela Corning é menor que os materiais de  $\text{LiAlSiO}_4$ , em alta temperatura .

Segundo os autores, o fato da condutividade do vidro ser maior do que a do  $\beta$ -Eucryptite (vidro-cerâmica), sugere que, no  $\beta$ -Eucryptite, a contribuição à condutividade por parte da fase cristalina pode ser menor do que aquela da fase vidro. A condutividade mais baixa do material da Corning (....  $E \approx 0,78$  eV e  $\sigma_0 \approx 50(\Omega \text{ cm})^{-1}$ ) pode ser devida, pelo menos em parte, à baixa concentração de átomos Li. Dados referentes a composições tipo  $\beta$  -spodumene(12) ( a fase  $\beta$  - spodumene resultada de tratamento com calor a  $1120^\circ\text{C}$ , do vidro-cerâmica, obtido pela Corning Glass Works) sugerem que a concentração de átomos de Li influencia, de maneira significativa, a condutividade iônica, o que é consistente com os resultados obtidos por Johnson et. al...

#### 6.4) Propriedades dielétricas

Böhm(13) realizou medidas, da constante dielétrica do  $\beta$  -Eucryptite em função da temperatura e frequência entre a temperatura ambiente e  $400^\circ\text{C}$ .

A forte anisotropia encontrada nas propriedades dielétricas sugerem que a polarização e a condutividade do



material paralelas ao eixo-C estão associadas à difusão dos íons de Li nos canais estruturais (seção 5.1). Segundo os resultados experimentais, espera-se que a mobilidade dos íons ao longo do canal seja muito maior do que perpendicular a ele. É provável - que o fato das propriedades dielétricas do  $\beta$ -Eucryptite serem diferentes dos encontrados usualmente, não esteja ligado a aspectos estruturais, e tais propriedades são também desconhecidas no quartzo. Com base em seus resultados experimentais, o autor conclui que o íon movel de Li está se movendo (ou oscilando) ao longo do eixo-c, e que processos de relaxação diferentes dos usuais, cujas análises são feitas assumindo uma lei de Debye - com um único tempo, ou com uma distribuição de tempos de relaxação, ocorrem no  $\beta$ -Eucryptite, atribuídos à interação do íon movel de Li com diferentes "sites" no canal da rede.

## CAPÍTULO II

ESPALHAMENTO RAMAN EM CRISTAIS

## 1. Efeito Raman de Primeira Ordem

A medida do espectro Raman de um cristal é um dos principais métodos para se obter informação sobre as frequências de vibração da rede. A explicação geral do efeito Raman baseia-se no fato de que, luz incidente, de frequência angular  $\omega_i$ , pode interagir com o cristal e criar ou destruir, um ou mais quanta de vibração da rede (fonons), e a energia  $h\omega$  adquirida ou perdida pela rede é compensada por um decréscimo ou aumento da frequência  $\omega_s$  da luz espalhada ( $\omega_s = \omega_i \pm \omega$ ).

Apenas as vibrações da rede que possuem certos tipos de simetria dão origem a espalhamento Raman. O vetor da onda do fonon pode tomar qualquer valor dentro da zona de Brillouin, sendo o valor máximo da ordem de  $\frac{\pi}{d}$ , onde  $d$  é a constante da rede. Esse máximo é tipicamente da ordem de  $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ . Luz incidente com número de onda de  $20.000 \text{ cm}^{-1}$  tem vetor de onda dentro do cristal da ordem de  $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  (vetor de onda =  $2\pi \times \text{índice de refração} \times \text{número de onda}$ ), e para espalhamento da luz a  $90^\circ$ , a conservação do vetor de onda requer que o vetor de onda do fonon criado, ou destruído, seja da ordem de  $\sqrt{2} \times 2 \times 10^5$ . Esse valor é pequeno, quando comparado a  $\frac{\pi}{d}$ , e os fonons de importância no espalhamento Raman de primeira ordem tem, então comprimentos de onda muito grandes em comparação com a constante da rede, isto é,  $k \sim 0$ .

O fato de  $k$  ser muito pequeno, leva a uma gran-

de simplificação na discussão das propriedades dos fonos ativos em efeito Raman de primeira ordem. Há uma distinção importante entre as vibrações da rede, que produzem ou não momento de dipolo elétrico na rede, e que são, portanto, ativas ou inativas em absorção infravermelha de primeira ordem. As frequências de fonons inativos em infravermelho são determinados, principalmente, por forças de curto alcance na rede; fonons com comprimentos de onda grandes em relação a  $d$ , não são influenciados pelos efeitos dispersivos dessas forças, e tem essencialmente a mesma frequência que fonons de comprimentos de onda infinitos. As frequências Raman medem, portanto, as frequências dos fonons  $k = 0$ , e nenhuma variação na frequência Raman é produzida pela variação do ângulo de espalhamento, ou da orientação relativa dos feixes de luz e os eixos do cristal.

Para o caso de fonons ativos no infravermelho (que produzem, portanto, momentos de dipolo elétrico), os campos elétricos de longo alcance que os acompanham, levam a mudanças das frequências de alguns fonons ativos em espalhamento Raman fora de seus valores em  $k = 0$ , a um levantamento de algumas degenerescências do ramo de fonons, a uma variação da frequência com a direção do vetor de onda  $k$  do fonon (em cristais não-cúbicos), e a outros efeitos de menor importância.

Um fonon pode ser ativo, simultaneamente, no espalhamento Raman e no infravermelho, apenas em estruturas cristalinas que não tem centro de inversão, isto é, em cristais piezoelétricos. Para cristais piezoelétricos, o campo elé-

trico  $\vec{E}$  associado com a vibração  $\vec{E}$  é dado pela equação:

$$\vec{E} = \frac{-4\pi [\vec{k}(\vec{k}\vec{P}) - (\omega^2\vec{P}/c^2)]}{k^2 - (\omega^2/c^2)} \quad (\text{II-1})$$

onde  $\vec{P}$  é a polarização. Esse campo leva à diferença entre as frequências óticas longitudinais e transversais à possibilidade de que a frequência do fonon depende da direção. É conveniente dividir a discussão das propriedades dos fonons ativos no infravermelho, e com comprimentos de onda grandes, em três partes, que correspondem aos três tipos principais de simetrias cristalinas: cúbicos, uniaxiais, e biaxiais.

### 1.1 - Cristais Cúbicos

As frequências dos modos com  $\vec{k} = 0$  são independentes da direção nos cristais cúbicos. Born e Huang (14) dão uma discussão completa dessas vibrações em cristais polares. Em cristais piezoelétricos, ambos os fonons óticos, longitudinais e transversais, podem ser ativos no espalhamento Raman, em  $\vec{k} = 0$ . O fonon longitudinal, de frequência  $\omega_{Lo}$ , produz o campo elétrico macroscópico  $\vec{E}$ , que aumenta a constante de força e, conseqüentemente aumenta sua frequência para um valor superior ao do fonon transversal,  $\omega_{To}$ .

### 1.2 - Cristais Uniaxiais

Em cristais uniaxiais, como é o caso do  $\beta$ -Eucryptite, é necessário comparar as forças eletrostáticas

de longo alcance produzidas pelo fonon longitudinal, que produz a separação LO-TO, com a diferença em forças de interação de curto alcance, que resultam da anisotropia do cristal.

As notações // e  $\perp$  são usadas para designar fonons que são produzidos paralela e perpendicularmente ao eixo ótico do cristal. Fonons puramente longitudinais e puramente transversais, de caráter de simetria bem definido, são observados em espalhamento Raman quando o eixo de propagação do fonon coincide com um eixo principal.

Uma separação completa pode ser feita entre fonons paralelos e perpendiculares. Em casos onde a direção de propagação do fonon não é ao longo de um desses eixos, é essencial considerar os efeitos relativos das forças eletrostáticas de longo alcance e as forças de curto alcance. Loudon (15) dividiu os cristais uniaxiais em duas categorias, como mostra a Figura II.1

Caso I As forças eletrostáticas produzidas pelos fonons LO são maiores do que as forças de curto alcance devido a anisotropia. Considerando a estrutura do wurtzite como exemplo específico, a separação LO-TO deve ser maior do que a separação  $A_1-E_1$ , i.e.

$$|\omega_{LO}^{//} - \omega_{TO}^{//}| \text{ e } |\omega_{LO}^{\perp} - \omega_{TO}^{\perp}| \gg |\omega_{LO}^{//} - \omega_{LO}^{\perp}| \text{ e } |\omega_{TO}^{//} - \omega_{TO}^{\perp}|$$

Caso II As forças de curto alcance devido à anisotropia predominam sobre as forças de longo alcance

$$|\omega_{LO}^{//} - \omega_{LO}^{\perp}| \text{ e } |\omega_{TO}^{//} - \omega_{TO}^{\perp}| \gg |\omega_{LO}^{//} - \omega_{TO}^{//}| \text{ e } |\omega_{LO}^{\perp} - \omega_{TO}^{\perp}|$$

### 1.3 - Cristais Biaxiais (Ortorrômbicos)

Krauzman (16) estendeu a teoria para os cristais ortorrômbicos. No entanto, há pouco trabalho, teórico ou ex

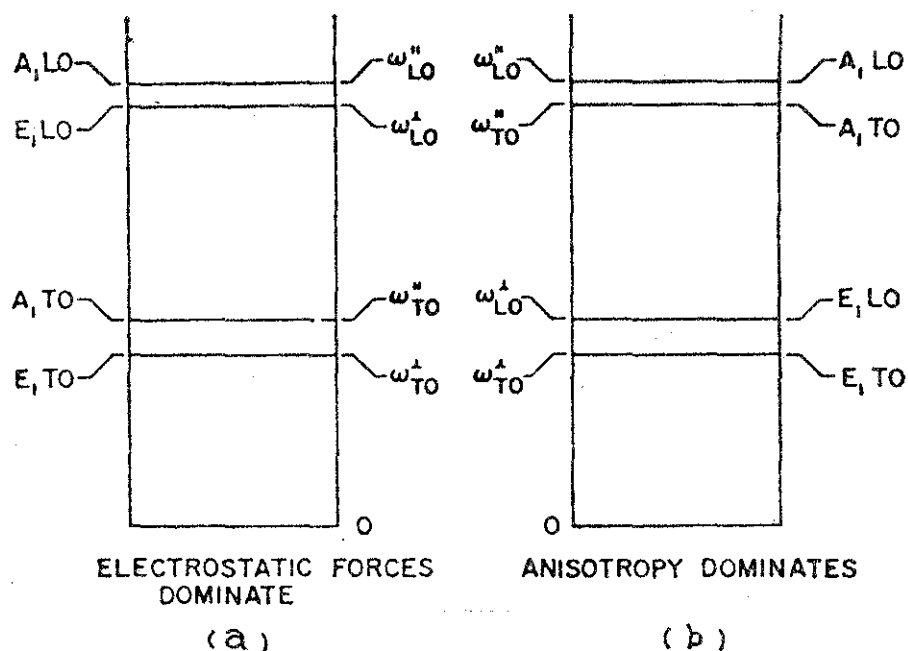


Fig.II-1. Diagramas esquemáticos de níveis de energia para dois casos limites: (a) as forças eletrostáticas predominam sobre a anisotropia nas forças interatômicas; (b) anisotropia das forças predominam sobre forças eletrostáticas.

perimental, sobre efeito Raman em cristais biaxiais.

## 2. Espalhamento Raman em Condutores Superiônicos

### 2.1 - Aspectos Gerais

A aplicação de técnicas de espalhamento de luz

para investigar fatores que afetam a condutividade iônica em sólidos é um desenvolvimento muito recente. Consequentemente, muito dos resultados experimentais não são bem compreendidos. Além disso, alguns fenômenos interessantes previstos teoricamente não foram ainda observados experimentalmente.

O espalhamento de luz tornou-se um processo efetivo no estudo de excitações vibracionais em sólidos ordenados, e houve um progresso considerável com relação à sua aplicação no estudo de sólidos desordenados. Dentre as muitas vantagens oferecidas por esta técnica incluem-se simplicidade experimental, alta resolução, e aplicabilidade a pequenas amostras a altas temperaturas amostras a altas temperaturas. Apesar da desordem maciça inerente aos condutores iônicos, a dependência dos espectros com a polarização pode ter também muita importância ao se interpretar as excitações observadas.

As frequências das excitações de importância em condução iônica variam desde as frequências mais baixas, correspondentes aos movimentos difusivos, às frequências vibracionais mais altas (menor que  $1000\text{ cm}^{-1}$ ) dos íons móveis. As três técnicas de espalhamento de luz disponíveis, espalhamento Raman, espalhamento Brillouin, e espectroscopia de correlação de fótons abrangem este intervalo inteiro de frequência.

Os condutores iônicos são caracterizados por apresentarem alta condutividade iônica, comparável com a condutividade iônica de suas soluções. Podem ser considerados, como vimos, como sendo sólidos que consistem de uma rede rígida e uma subrede fundida (Capítulo I). No  $\alpha$ -AgI os ions  $I^-$  formam uma rede cúbica de corpo centrado, e os ions móveis  $Ag^+$  ocupam posições tetraédicas. Existem seis vezes mais sitios disponíveis que ions  $Ag^+$ . O tempo de permanência dos ions nesses sitios é pequeno e os deslocamentos quadráticos médios dos ions são relativamente grandes ( $0.4A^0$ ).

Por causa dessas propriedades é de se esperar que os espectros Raman de condutores superiônicos sejam complicados: a desordem dos ions  $Ag^+$  deveria causar espalhamento, refletindo uma densidade de estados de fonon. As vibrações da rede deveriam ser altamente perturbados pelo movimento difusivo dos ions. O movimento difusivo deveria causar espalhamento quasi-elástico. Os grandes deslocamentos r.m.s. deveriam dar origem a espalhamento de ordem superior e a efeitos anarmônicos.

Alguns autores apresentaram modelos procurando interpretar o espalhamento Raman em condutores superiônicos. Num desses modelos, Huberman (17), e posteriormente Klein (18), propuseram dois tipos de movimentos para os ions móveis, um oscilatório e um translacional ("Hopping model"). Mais recente-



mente, Geisel (19) propôs um modelo que não separa movimentos vibracionais de movimentos difusivos, e os espectros Raman de condutores superiônicos são estudados em um modelo que leva em conta mudanças na polarizabilidade devido aos movimentos iônicos entre sítios da rede. A idéia básica desses dois modelos são dados abaixo.

## 2.2 - Modelo de Huberman ("Hopping Model")

No modelo proposto por Huberman ("Hopping Model") dois tipos de movimentos podem causar flutuações da polarizabilidade com componentes de frequência maior do que poucos  $\text{cm}^{-1}$ , que é a região acessível de espalhamento Raman: (i) um movimento oscilatório dos ions móveis em torno de suas posições de equilíbrio, e (ii) um movimento aleatório por meio do qual eles podem se difundir através da rede. O tempo  $\tau_0$  que um ion leva para "pular" de um sítio a outro ("dwell time", ou tempo de permanência do ion no sítio de potencial).

$$\tau_0 = \frac{r_0^2}{2 D} \quad (\text{II-1})$$

com  $r_0$  sendo a distância entre as posições de equilíbrio,  $d$  a dimensionalidade, e  $D$  o coeficiente de difusão, enquanto o tempo gasto no estado de ion livre é dado por

$$\tau_1 = r_0 (M^*)^{1/2} (k_B T)^{-1/2} \quad (\text{II-2})$$

onde  $M^*$  é a massa efetiva do ion (casualmente, desde que a razão do número de ions em movimento para o número de ions que executam movimento oscilatório em suas posições de equilíbrio é dado por  $\frac{\tau_0}{\tau_1}$ , que depende fortemente da tempera-

tura, pequenas mudanças na temperatura podem levar o sistema iônico a comportamentos completamente diferentes).

Se a barreira de potencial que separa os sítios disponíveis ao movimento de difusão iônica for consideravelmente maior do que a energia vibracional de equilíbrio do íon e a energia térmica média por íon, as vibrações dos íons em torno de suas posições de equilíbrio e suas transições entre os sítios disponíveis podem ser distinguidas experimentalmente por meio da distribuição de frequências da luz espalhada e da sua dependência com a temperatura. Se, além disso, as vibrações dos íons móveis estão fortemente desacopladas das vibrações do resto da rede, haverá uma frequência bem definida para esse movimento vibracional iônico. Essa frequência, conhecida como "attempt frequency" ( $\omega_0$ ) tem um significado particular no contexto de "hopping model". Em termos de  $\omega_0$ , o tempo de residência é dado por

$$\tau_0 = \exp(u/k_B T) / \omega_0 \quad (\text{II-3})$$

onde  $u$ , a energia de ativação, é a altura da barreira de potencial que separa os sítios.

O ponto crucial desse modelo é a existência de dois regimes de resposta para um condutor superiônico, que vai depender da frequência da excitação externa, isto é, uma resposta associada à difusão dos íons para frequências baixas comparadas com o valor de  $\tau_0^{-1}$ , e uma associada com o movimento oscilatório para frequências altas comparadas com  $\tau_0^{-1}$ . Mudanças na temperatura acarretam variações na frequência de corte com a consequente mudança no espectro da densidade de

estados, uma vez que  $\tau_0$  depende exponencialmente da temperatura. Além disso, as interações ion-ion provocam uma força flutuante aleatória que age como uma força direcional para a difusão e um fator de alargamento do espectro de fonon "ordenado". No caso onde  $\tau_0 \gg \tau_1$  (caso de "pulo" instantâneo), e com colisões com a rede dominando o processo de relaxação dos ions, a resposta se torna plana quando  $\omega \rightarrow 0$  (20).

### 2.3 - Modelo de Geisel ("Liquid-Like Picture")

Os espectros observados do  $\alpha$  - AgI e de outros condutores superiônicos não possuem picos definidos. De fato, eles são tão desestruturados que se tornam difíceis de serem explicados no contexto de vibrações da rede e pulos individuais. Além disso, questiona-se se é fisicamente justificável a aplicação desse modelo que separa movimentos vibracionais e movimentos difusivos. Assim que o tempo de permanência dos ions nos poços de potencial ("dwell time") tornam-se comparáveis com o período de vibração, esses movimentos ocorrem ao mesmo tempo, isto é, poderia-se considerar a dinâmica dos ions movendo-se num potencial plano, incluindo o movimento vibracional e o movimento sobre as barreiras de potencial.

Como primeiro passo para superar essas dificuldades, Geisel (19) propôs um modelo baseado na dinâmica de um líquido, onde não se restringe os ions a pequenos deslocamentos das posições de equilíbrio, mas permite-se que eles se movam para qualquer posição. A intensidade de espalhamento  $I(q, \omega)$ , com vetor de onda  $q$  e frequência  $\omega$ , é determinada pelas flu

flutuações na polarizabilidade eletrônica.

$$I(q, \omega) \propto \int dt d^3r d^3r' e^{iq(r-r') - i\omega t} \langle \alpha_{is}(r', 0) \alpha_{is}(r, t) \rangle \quad (\text{II-4})$$

onde  $\alpha_{is}(r, t)$  é a componente da densidade de polarizabilidade ao longo dos vetores de polarização da luz incidente e da luz espalhada. Dentre os possíveis mecanismos que resultam em mudanças na polarizabilidade, há, sem dúvida, uma contribuição devido às vibrações da rede rígida, que não interessa a essa altura. Ao invés disso considera-se mudanças na polarizabilidade devido ao movimento dos ions móveis. Essa contribuição pode ser escrita como (21).

$$\alpha_{is}(r, t) = \alpha_{is}(r) \sum_j \delta(r - r_j(t)) \quad (\text{II-5})$$

onde  $r_j(t)$  é a posição do j-ésimo ion móvel no tempo  $t$ . A equação (II-5) é uma expressão geral que descreve o efeito causado na polarizabilidade, pelo movimento dos ions móveis. A intensidade de espalhamento está relacionada com as flutuações da densidade de ions móveis com vetores de onda  $k' = q$  e  $K + q$ . O vetor de onda pequeno,  $q$ , é determinado pela geometria de espalhamento, ao passo que os vetores de onda  $K$  e  $K'$  são determinados pela periodicidade da rede.

Para uma partícula que se difunde com polarizabilidade constante num meio homogêneo, por exemplo, um líquido, os vetores de onda  $K$  e  $K'$  desaparecem. Dessa forma, de acordo com Geisel (19), a intensidade de espalhamento  $I(\omega)$  se torna uma Lorentziana centrada na frequência zero e com meia largura  $D_q^2$  ( $D$  é a constante da difusão). Essa linha qua-

sielástica não pode ser observada com espectrômetros Raman, uma vez que  $D_q^2$  é, em geral, menor do que  $10^6 \text{ seg}^{-1}$ . Em cristais, entretanto, devido a presença da rede, a polarizabilidade da partícula é modulada durante seu movimento. Por isso os vetores de onda  $K'-q$  e  $K+q$  ocorrem ao invés de  $q$ , sugerindo que a meia largura da linha quasielástica seja aumentada por um fator de  $10^6$  em relação ao líquido, tornando-se observável com espectrômetros Raman.

Essas considerações levam a uma interpretação qualitativa dos espectros Raman. As asas Rayleigh observadas, por exemplo, no  $\alpha$ -AgI (22,23,24), em baixas frequências, são atribuídas a movimentos difusivos. Picos pronunciados que possam ocorrer em frequências finitas são devido a movimentos oscilatórios anarmônicos ou devido a vibrações da rede. Geisel testou seu modelo para condutores superiônicos supondo que os íons móveis realizavam movimento Browniano num potencial senoidal com referência particular ao  $\alpha$ -AgI. Os resultados são mostrados na Figura II-2 para diferentes valores de  $k_B T/A$ , onde  $A$  é uma constante que representa a altura da barreira do potencial senoidal. Em temperaturas baixas observa-se um pico inelástico devido a oscilações, separado de uma forte linha quasielástica devido a movimentos difusivos. Com o aumento

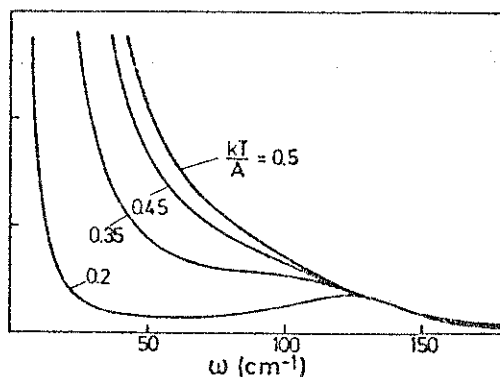


Fig.II-2. Espectro Raman do AgI, baseado no modelo de Geisel, para diferentes temperaturas

da temperatura as linhas se alargam até

que o pico inelástico se junta ao pico quasielástico. O alargamento da linha quasielástica está associado ao aumento da constante de difusão; o alargamento do pico oscilatório é devido ao aumento das anarmonicidades e ao decréscimo do tempo de permanência dos ions nos poços de potencial.

Alguns fatores adicionais, entretanto, podem ocorrer, como por exemplo, as várias bandas observadas nos espectros da  $\beta$ -alumina (25) devido às vibrações da rede. Em cristais com a estrutura dos fluoretos, os sitios de potencial mínimo não são equivalentes e, portanto, o grau de desordem muda com a temperatura. Isso pode acarretar alterações nas intensidades dos picos inelásticos, com a temperatura, diferentes das observadas no  $\alpha$ -AgI.

#### 2.4 - Aspectos Relacionados com os Espectros Raman dos Condutores Superiônicos

Diversos condutores iônicos sólidos foram investigados por espectroscopia Raman. Os espectros observados tem sido de dois tipos gerais, dependendo de como estão acoplados os movimentos dos ions móveis com o resto dos graus de liberdade. Na situação mais comum, encontrada em materiais de estrutura química e cristalina "simples", os ions móveis predominam na rede e contribuem decisivamente em todos os modos da rede. Os espectros obtidos nas fases de alta condutividade de tais materiais, como AgI,  $\text{PbF}_2$ , e alguns fluoretos, são relativamente largos, e possuem apenas um ou dois fatores distintos, refletindo, possivelmente, grande parte da densidade de estados vibracionais da rede desordenada.

Os espectros obtidos por Harley et al (26) para os haletos de alcalinos terrosos estão mostrados na Figura II-3. A condução iônica nos fluoretos envolve a migração de ions halogênicos das posições intersticiais aos sitios correspondentes. Em temperatura baixa, onde a concentração nos interstícios é pequena, uma única vibração ativa em Raman, devido apenas aos movimentos dos ions haletos, é observada. Com o aumento da temperatura, essa linha se alarga, e há o aparecimento de uma asa de baixa frequência, cuja intensidade decresce com o aumento da frequência. Essa alteração do espectro se acelera quando a temperatura se aproxima da região de uma transição gradual de ordem desordem, observada em diversos cristais de flúor (26). Essa transição está associada com o grande aumento na concentração de ions haletos intersticiais.

No iodato de prata a condução iônica está associada à desordem na subrede de Ag. Em pressão atmosférica e abaixo de  $147^{\circ}\text{C}$ , o AgI é estável na fase  $\beta$ -wurtzite. Na temperatura de transição,  $T_c = 147^{\circ}\text{C}$ , a estrutura do cristal muda da fase wurtzite de baixa temperatura, para uma estrutura cúbica de corpo centrado desordenada (fase  $\alpha$ ). Os espectros Raman obtidos na fase de baixa temperatura por Bottger e Dawsgoard (27), e na fase de alta temperatura por Harley et al. (26) estão mostrados na Figura II-4. Os fatores dominantes são um fonon de simetria  $E_2$  em  $17\text{ cm}^{-1}$  para  $T < 147^{\circ}\text{C}$ , e numa asa de baixa frequência para  $T > 147^{\circ}\text{C}$ , semelhante à observada nos fluoretos.

A origem de espectros como os da Figura II-3 e

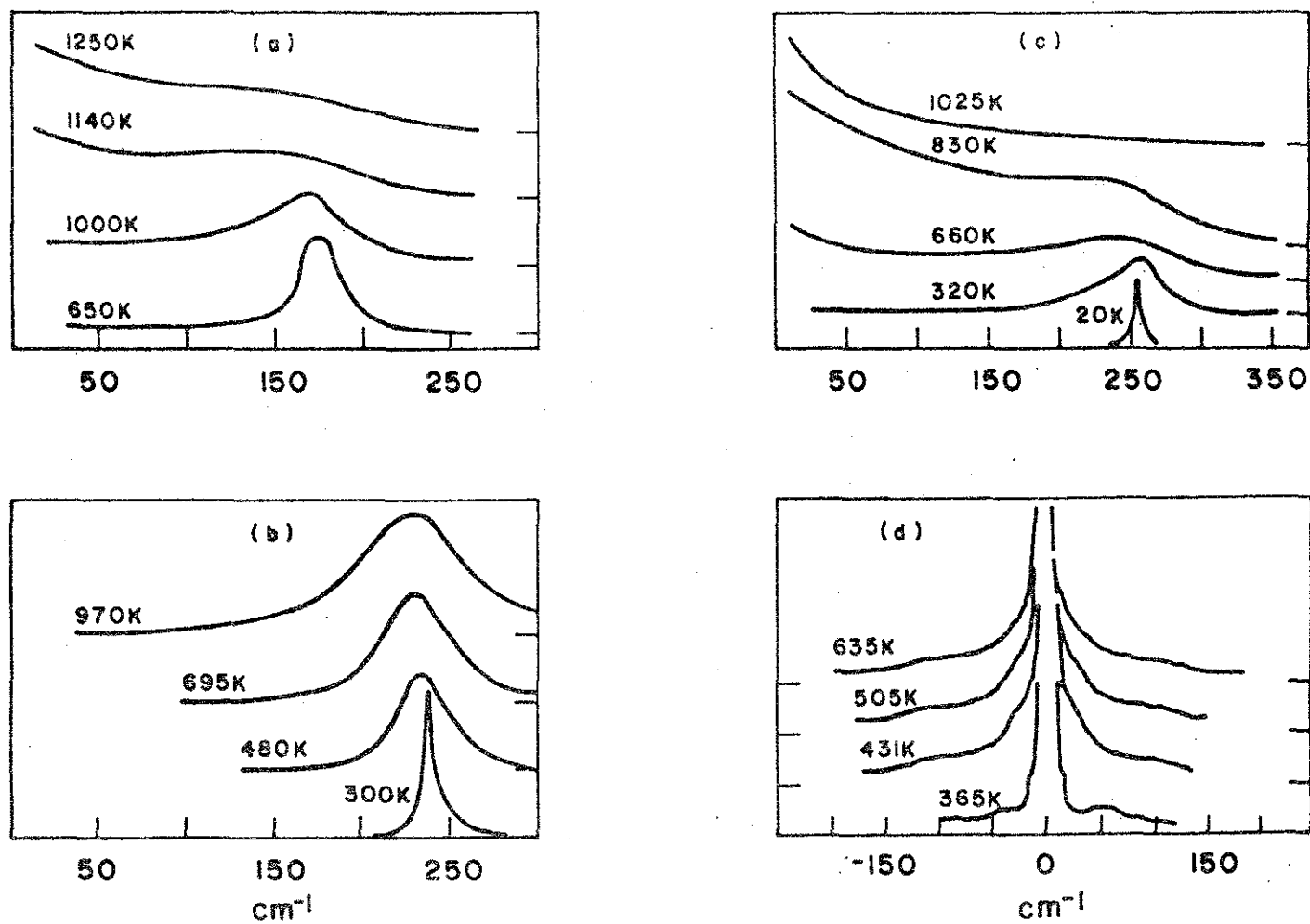


Fig.II-3. Espectros Raman em função da temperatura para (a)  $\text{SrCl}_2$  ( $A_{1g} + E_g + T_{2g}$ ),  
 (b)  $\text{BaF}_2$  ( $T_{2g}$ ), (c)  $\text{PbF}_2$  ( $T_{2g}$ ), (d)  $\text{AgI}$  ( não polarizado)



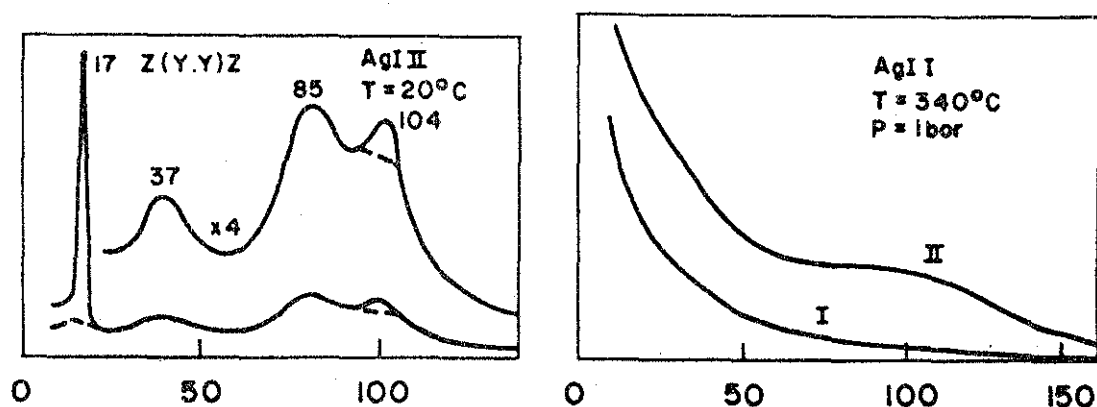


Fig.II-4. Espalhamento Raman no AgI - fase Wurtzite (esq.) e fase desordenada (dir.) (// indica espectro polarizado, e indica espectro não polarizado)

II-4b ainda é dúvida. Um tratamento detalhado da dinâmica da rede desordenada pode ser necessário se tais espectros devem fornecer informação quantitativa dos fatores que afetam o processo de condução iônica. Uma vez que esse tratamento é difícil de ser obtido, apenas interpretações fenomenológicas qualitativas tem sido tentadas.

Um aspecto que se observa nos dados experimentais dos fluoretos e do AgI, é que não aparecem "hopping modes" claramente definidos além das asas largas discutidas acima, mesmo para frequências no intervalo de frequências de um interferômetros Fabry-Perot (28). Isto sugere que as asas largas contem o espalhamento dos movimentos intersticiais dos ions móveis.

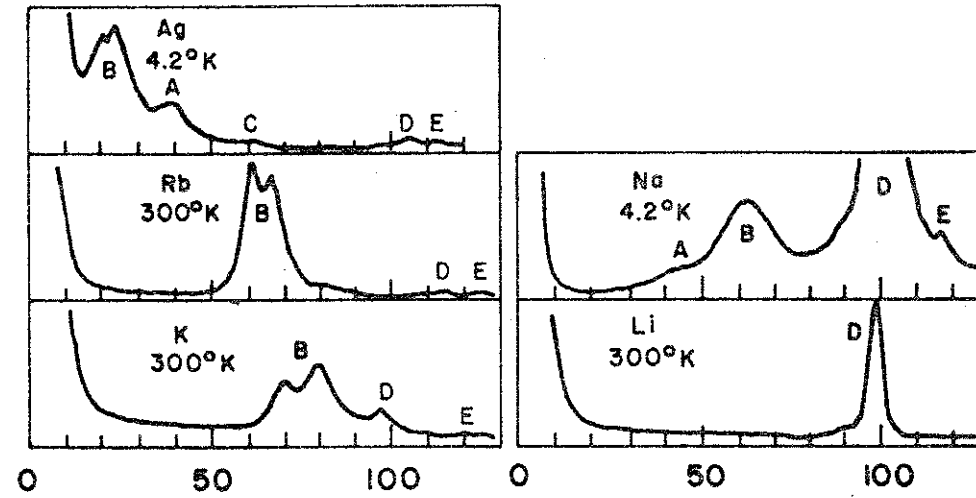


Fig.II-5. Espectros de baixa frequência para fonons tipo  $E_{2g}$   
(orientação  $x(yx)z$ ) de alguns isomorfos do  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$

Exemplos de materiais estudados por espalhamento Raman onde os movimentos dos íons móveis estão fortemente desacoplados do resto da rede são os isomorfos do  $\beta$ -alumina (29). A estrutura química estequiométrica de tais materiais é  $M_2 Al_{22} O_{34}$ , onde M é um dos cations monovalentes, Li, Na, K, Rb, Ag, Tl, etc.. A condução ocorre pela migração dos íons M através do cristal. A Figura II-5 sumariza os espectros  $E_{2g}$  de baixa frequência da  $\beta$ -alumina com os cations Li, Na, Ag, K e Rb. Os picos, ou conjunto de picos, atribuídos às vibrações dos cations, estão denotados pela letra B. Pelo menos duas dessas linhas são observadas nos isomorfos de Rb e K, e no isomorfo de Ag para  $T < 77^\circ K$ . Isso não ocorre de  $Na\beta-Al_2O_3$ , onde o fator correspondente não mostra estrutura resolvida, mesmo a  $4.2^\circ K$ . A falta de uma linha B para o  $Li\beta-Al_2O_3$  é explicada pelo fato de que a intensidade desse modo é proporcional ao quadrado da polarizabilidade do cation, portanto a linha do Li deve ser um fator de dez mais fraco do que a do Na. Segundo alguns autores, há evidência de que a linha denotada por D é outra vibração  $E_{2g}$ , devido principalmente aos movimentos dos oxigênios. Embora haja grande variação na intensidade dessa linha D para os vários cations, sua frequência quase independe da substituição do cation.

## C A P Í T U L O    I I I

ESPALHAMENTO RAMAN NO CONDUTOR SUPERIONICO  $\beta$ -EUCRYPTITE

## 1. Introdução

O  $\beta$ -Eucryptite (ou,  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub>) tem uma estrutura que apresenta semelhanças com a estrutura do quartzo. Sua alta condutividade iônica está associada a movimentos difusivos de ions Li, em alta temperatura, através de canais formados pela rede cristalina rígida. Essa alta condutividade iônica é alcançada por meio de uma transição de fase gradual de ordem-desordem; acima de 500°C, a forma ordenada de baixa temperatura do  $\beta$ -Eucryptite muda para uma fase de alta temperatura com um arranjo estrutural onde a ordem dos ions Li que existe em temperatura baixa é destruída e substituída, provavelmente, por uma distribuição estatística desses ions em todos os sítios do canal principal (Capítulo I - seção 6.1). Essa redistribuição envolve, possivelmente, movimentos cooperativos dos ions condutores, o que explica as baixas energias de ativação encontradas para os movimentos difusivos nos condutores superionicos (Cap. I- seção 3).

O grupo pontual  $D_6$  é usado para a descrição da estrutura do  $\beta$ -Eucryptite, em ambas as fases. A tabela III-1 fornece a posição dos átomos na célula unitária. Segundo London(15), os tensores de polarizabilidade para a simetria  $D_6$  são dados por:

$$\begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} & & \\ & & c \\ c & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} & & -c \\ & & \\ -c & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} & d & \\ & & \\ d & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -d & & \\ & & \\ & & -d \end{pmatrix}$$

$A_1$                    $E_1(x)$                    $E_1(y)$                    $E_2$                    $E_2$

O modo  $E_1(x,y)$  é ativo em espalhamento Raman e infravermelho, com momentos de dipolo nas direções  $x$  e  $y$ . Os fonons  $A_1$  e  $E_2$  são ativos apenas em espalhamento Raman.

Já foi salientado no Cap. II, a importância do espalhamento de luz, e em particular o espalhamento Raman, como processo efetivo no estudo de sólidos ordenados, e mesmo em sólidos desordenados como é o caso dos condutores superiônicos. Nesse capítulo apresentamos nossos resultados de espalhamento Raman no  $\beta$ -Eucryptite em várias orientações, e em função da temperatura. Por meio de cálculos de teoria de grupos fizemos uma previsão do número de modos de vibração óticos, nas duas fases do  $\beta$ -Eucryptite, possibilitando-nos uma comparação com o número de modos óticos observados experimentalmente. Em seguida, relacionamos nossos espectros de fonons com os do quartzo e, baseando-nos em atribuições feitas por outros autores a esses fonons do quartzo, e levando em conta nossos estudos dos modos internos do  $\beta$ -Eucryptite, feitos por "Site - Approximation", demos nossa interpretação a cada um dos fonons observados.

Além disso destacaremos o caráter superiônico do  $\beta$ -Eucryptite, associado à dinâmica dos ions condutores Li. Segundo Huberman ( Cap.II seção 2.2) os ions moveis, no nosso caso ions Li, responsáveis pela condutividade iônica nos condutores superiônicos, podem apresentar dois tipos de movimentos: um oscilatório em torno de suas posições de equilíbrio, e um movimento de translação por meio do qual eles podem se difundir através da rede rígida. Esses dois tipos de movimentos dão origem a dois regimes de respostas para os ions móveis, isto é, uma resposta correspondente ao movimento difusivo, para frequências muito baixas, e uma correspondente ao movimento oscilatório, para frequências menores

que  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

Com o aumento da temperatura, os modos associados aos movimentos dos ions condutores sofrem alterações marcantes (a largamento da linha Rayleigh, e crescimento anômalo, em intensidade e largura, de picos associados ao movimento oscilatório dos ions) que se tornam ainda mais acentuados à medida que atravessamos a região de temperaturas onde ocorre a transição de fase ao estado de condutividade ionica alta.

## 2. Modos da célula primitiva

A Tabela III-1 indica as posições dos átomos na célula primitiva do  $\beta$ -Eucryptite, nas fases de baixa e alta temperatura. Na notação usada na tabela, o número que antecede o parênteses da segunda coluna, indica o número de átomos existentes na célula primitiva. A letra entre parenteses designa que tipo de sítio esses átomos ocupam na célula primitiva. A coluna da frente fornece a simetria do sítio (as operações que deixam esses sítios invariantes). Assim, se tivermos nas duas últimas colunas da tabela, as indicações 4(a) 3, por exemplo, significa que existem 4 átomos de uma certa espécie em posições, ou sítios, convencionalmente designados como "a", de simetria  $C_3$ .

Utilizando o método descrito no Apêndice B, foi feito um estudo dos modos vibracionais do  $\beta$ -Eucryptite, lembrando que a célula primitiva do cristal possui 12 unidades de fórmula  $\text{LiAlSiO}_4$  na fase de baixa temperatura, e 3 unidades na fase de alta temperatura. As análises vibracionais do cristal, nas fases de baixa e alta temperatura, estão resumidas nas Tabelas III-2 e III-3, onde foi usada a seguinte notação:

$N_a(R)$  = número de átomos invariantes sob a operação de simetria  $R$ .

$N_s(R)$  = número de grupos estruturais (moléculas ou ions) invariantes sob  $R$ .

$N_p(R)$  = número de grupos poliatômicos (moléculas ou ions) invariantes sob  $R$ .

$C_T(R) = \pm 1 + 2 \cos \left( \frac{2\pi K}{n} \right)$ , onde os sinais mais e menos são usados para rotações próprias e impróprias ( $C_n^k$  e  $S_n^k$ ), respectivamente.  $C_T(R)$  é a contribuição ao caráter, para modos translacionais, em cada unidade.

$C_L(R) = 1 \pm 2 \cos \left( \frac{2\pi K}{n} \right)$ , calculada usando o mesmo procedimento anterior,  $C_L(R)$  é a contribuição ao caráter, para modos libracionais, em cada unidade.

$[N_a(R)-1]C_T(R)$  = Caráter de todos os modos óticos da célula unitária.

$[N_s(R)-1]C_T(R)$  = Caráter dos modos puramente translacionais.

$N_p(R)C_L(R)$  = Caráter dos modos libracionais

$T$  = número de modos de translação

$L$  = número de modos de libração

$N_{int}$  = número de modos internos

$N_{ext}$  = número de modos externos

$N$  = número total de modos

TABELA III-1 = Designação dos átomos, pontos equivalentes, e "site symmetry", nas fases de baixa e alta temperatura do  $\beta$ -Eucryptite.

Fase de baixa temperatura			Fase de alta temperatura		
Designação do átomo	Pontos equivalentes	"site symmetry"	Designação do átomo	Pontos equivalentes	"site symmetry"
Si(1)	6(g)	2	Si	3(c)	222
Si(2)	6(i)	2			
Al(1)	6(h)	2			
Al(2)	6(f)	2	Al	3(d)	222
O(1)	12(k)	1			
O(2)	12(k)	1			
O(3)	12(k)	1	O	12(k)	1
O(4)	12(k)	1			
Li(1)	3(b)	222			
Li(2)	3(c)	222	Li	3(b)	222
Li(3)	6(f)	2			



TABELA III-2 Análise vibracional do  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub>- Fase de baixa temperatura

D <sub>6</sub>	E	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> <sup>A</sup>	C <sub>3</sub> <sup>B</sup>	C <sub>6</sub> <sup>A</sup>	C <sub>6</sub> <sup>B</sup>	C <sub>2</sub> <sup>A</sup>	C <sub>2</sub> <sup>B</sup>	C <sub>2</sub> <sup>C</sup>	C <sub>2</sub> <sup>A</sup>	C <sub>2</sub> <sup>B</sup>	C <sub>2</sub> <sup>C</sup>	T	L	N <sub>ext</sub>	N <sub>int</sub>	N	
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5	2	7	10	17	
A <sub>2</sub>	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z	10	4	14	8	22
B <sub>1</sub>	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	10	3	13	9	22	
B <sub>2</sub>	1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	10	3	13	9	22	
E <sub>1</sub>	2	-2	-1	-1	1	1	0	0	0	0	0	0	x,y	19	6	25	18	43
E <sub>2</sub>	2	2	-1	-1	-1	-1	0	0	0	0	0	0	16	6	22	18	40	
N <sub>S</sub> (R)(Al)	12	0	0	0	0	0	2	2	2	2	2	2						
N <sub>S</sub> (R)(Li)	12	12	0	0	0	0	2	2	2	2	2	2						
N <sub>S</sub> (R)(Si)	12	0	0	0	0	0	2	2	2	2	2	2						
N <sub>S</sub> (R)(O <sub>4</sub> )	48	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
N <sub>a</sub> (R)	84	12	0	0	0	0	6	6	6	6	6	6						
N <sub>S</sub> (R)	36	12	0	0	0	0	6	6	6	6	6	6						
N <sub>p</sub> (R)	12	0	0	0	0	0	2	2	2	2	2	2						
C <sub>T</sub> (R)	3	-1	0	0	2	2	-1	-1	-1	-1	-1	-1						
C <sub>L</sub> (R)	3	-1	0	0	2	2	-1	-1	-1	-1	-1	-1						
[N <sub>a</sub> (R)-1] C <sub>T</sub> (R)	249	-11	0	0	-2	-2	-5	-5	-5	-5	-5	-5						
N <sub>p</sub> (R) C <sub>L</sub> (R)	36	0	0	0	0	0	-2	-2	-2	-2	-2	-2						
[N <sub>S</sub> (R)-1] C <sub>T</sub> (R)	105	-11	0	0	-2	-2	-5	-5	-5	-5	-5	-5						

TABELA III-3 Análise Vibracional do  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> - Fase de Alta Temperatura

D <sub>6</sub>	E	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> <sup>A</sup>	C <sub>3</sub> <sup>B</sup>	C <sub>6</sub> <sup>A</sup>	C <sub>6</sub> <sup>B</sup>	C <sub>2</sub> <sup>A</sup>	C <sub>2</sub> <sup>B</sup>	C <sub>2</sub> <sup>C</sup>	C <sub>2</sub> <sup>A</sup>	C <sub>2</sub> <sup>B</sup>	C <sub>2</sub> <sup>C</sup>	T	L	N <sub>ext</sub>	N <sub>int</sub>	N
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	3	3
A <sub>2</sub>	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	2	3	5
B <sub>1</sub>	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	2	1	3	3	6
B <sub>1</sub>	1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	2	1	3	3	6
E <sub>1</sub>	2	-2	-1	-1	1	1	0	0	0	0	0	0	3	2	5	6	11
E <sub>2</sub>	2	2	-1	-1	-1	-1	0	0	0	0	0	0	2	1	3	6	9
N <sub>S</sub> (R)(Al)	3	3	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1					
N <sub>S</sub> (R)(Li)	3	3	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1					
N <sub>S</sub> (R)(Si)	3	3	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1					
N <sub>S</sub> (R)(O <sub>4</sub> )	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
N <sub>a</sub> (R)	21	9	0	0	0	0	3	3	3	3	3	3					
N <sub>S</sub> (R)	9	9	0	0	0	0	3	3	3	3	3	3					
N <sub>P</sub> (R)	3	3	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1					
C <sub>T</sub> (R)	3	-1	0	0	2	2	-1	-1	-1	-1	-1	-1					
C <sub>L</sub> (R)	3	-1	0	0	2	2	-1	-1	-1	-1	-1	-1					
[N <sub>a</sub> (R)-1]C <sub>T</sub> (R)	60	-8	0	0	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2					
N <sub>P</sub> (R)C <sub>L</sub> (R)	9	-3	0	0	0	0	-1	-1	-1	-1	-1	-1					
[N <sub>S</sub> (R)-1]C <sub>T</sub> (R)	15	-5	0	0	-2	-2	-1	-1	-1	-1	-1	-1					

### 3. Medidas Experimentais

Os espectros Raman do  $\beta$ -Eucryptite foram excitados com um laser de argônio, modelo 165 do Spectra Physics, emitindo cerca de 500mw, em  $5145 \text{ \AA}$ . A detecção foi feita por meio de um monocromador duplo Spex, modelo 1401, e uma fotomultiplicadora ITT FW 130, circulada por água resfriada termoelettricamente, com superfície de cátodo S-20. As larguras das fendas de entrada e de saída do monocromador foram  $60\mu$ , com a fenda intermediária fixada em  $120\mu$ . A altura da fenda de entrada foi fixada em 10mm. A resolução espectral foi menor que  $2 \text{ cm}^{-1}$ . A amplificação do sinal da fotomultiplicadora foi feita por meio de um eletrômetro Kiethley 610C.

A amostra foi cortada conforme a Fig.III-1, onde a parecem, também, as posições dos eixos cristalográficos, que foram determinados usando-se o método de Laue. A radiação plano-po-

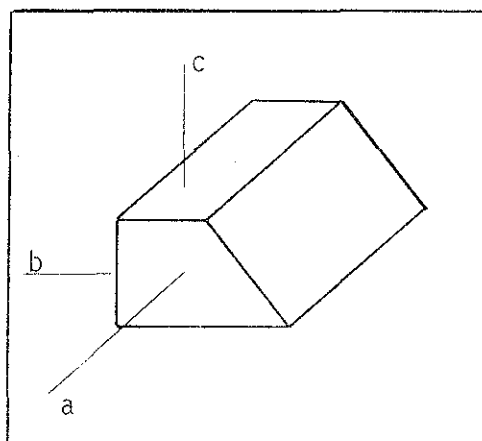


Fig.III-1. Amostra de  $\beta$ -Eucryptite e posições dos eixos cristalográficos.

larizada do laser foi focalizada dentro do cristal incidindo normalmente em uma das faces. A radiação espalhada foi coletada perpendicularmente ao feixe do laser. A Fig. III-2 mostra um esquema dessa montagem, para espalhamento Raman a  $90^\circ$ . No caso de espalhamento Raman a  $180^\circ$ , "back scattering", a luz espalhada foi coletada conforme a montagem esquematizada na Fig III-3. Essa radiação espalhada foi focalizada na fenda de entrada do espectrometro. Um rodador de polarização foi usado para mudar a direção da polarização incidente, e um polarizador foi colocado em frente à fenda da entrada do espectrometro para analisar a luz espalhada. Os espectros foram denotados utilizando a notação do Apêndice A. Desse modo, a notação  $x(z \ x)y$ , por exemplo, denota radiação incidente e espalhada propagando-se nas direções  $x$  e  $y$ , respectivamente, e polarizações do feixe incidente e espalhado, respectivamente, nas direções  $z$  e  $x$ . Em outras palavras,  $x(z \ x)y$  refere-se à medida de  $\alpha_{zx}$  para um fonon que se propaga no plano  $x \ y$ .

A variação e o controle da temperatura para as medidas de espalhamento Raman do  $\beta$ -Eucryptite, em temperaturas altas, foram feitas usando um sistema composto de uma fonte controladora e um forno. O forno é constituído por dois tubos cilíndricos concêntricos. O tubo interno é de alumina e sua superfície é envolvida por um fio de níquel-cromo, com resistência de 24 ohms. O tubo externo é de amianto e na região entre os dois cilindros existem camadas de fibra de vidro, que isolam termicamente o sistema e o meio ambiente. O forno é acoplado à fonte controladora de temperaturas, Artronix modelo 5301-E. A temperatura foi medida por meio de um termopar (cromel-alumel), com precisão de aproximadamente  $2^\circ\text{C}$ .

A: amostra  
 P: polarizador  
 $L_1$ : objetiva  
 $L_2$ : focalizador  
 E: espelhos

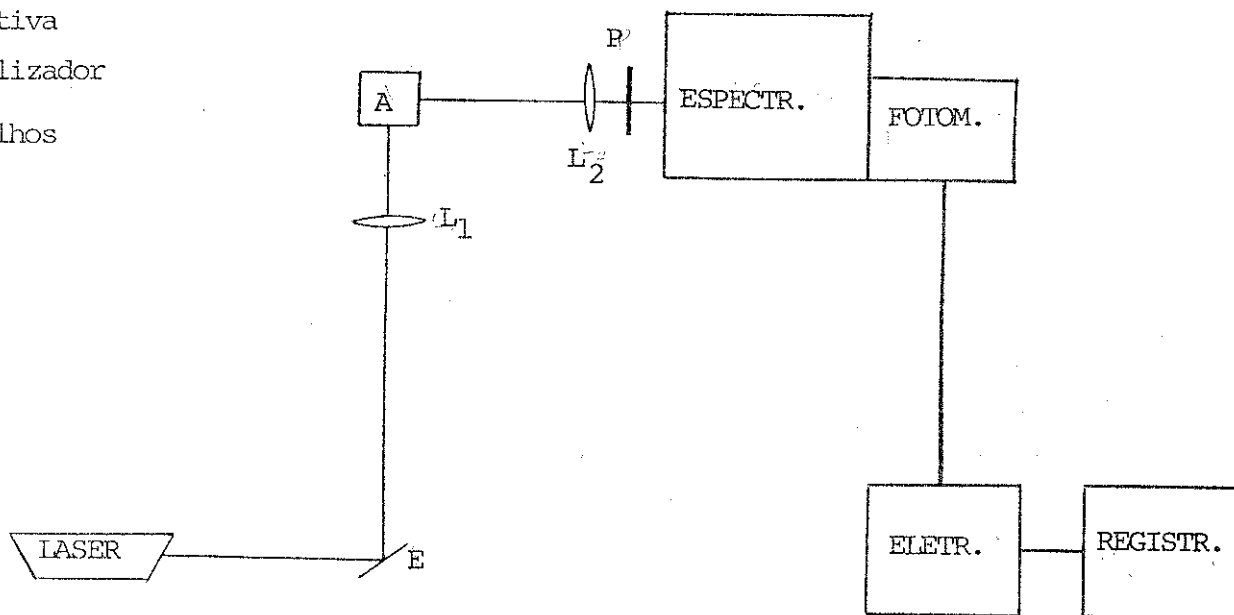


Fig.III-2. Diagrama de blocos da montagem experimental para espalhamento a  $90^\circ$ .

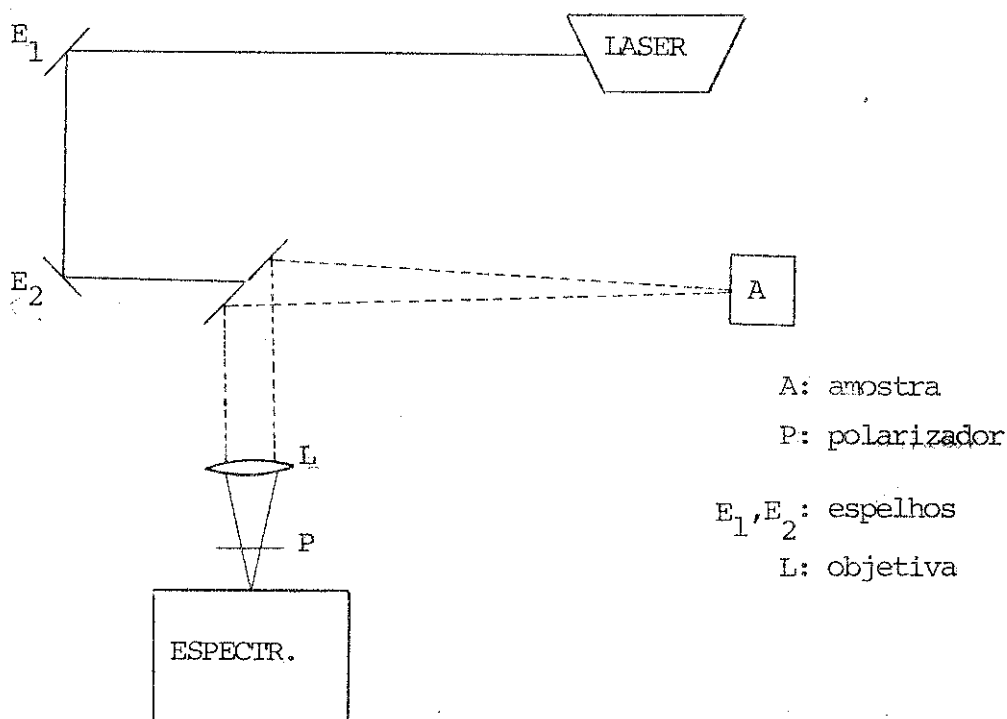


Fig.III-3. Diagrama de blocos da montagem experimental para espalhamento a  $180^\circ$  ("back scattering")

#### 4. Resultados e discussão

A estrutura do  $\beta$ -Eucryptite é muito parecida com a do quartzo. Sua célula unitária, na fase de baixa temperatura é duas vezes maior do que a do quartzo nas direções dos eixos a, b, e c, devido à substituição de átomos de Si, em camadas alternados, por átomos de Al, não equivalentes (Cap.I- Seção 6.1). Como a massa de Al + Si (números atômicos 13 e 14) é praticamente a mesma que dois átomos de Si, as frequências dos fonons no quartzo e no  $\beta$ -Eucryptite são quase as mesmas, para todos os modos. Essa quase equivalência das redes do  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> sugere o uso de um "esquema de zona estendida" para a descrição dos fonons óticos dos dois cristais.

O fato dos eixos a, b, e c da célula unitária serem duas vezes maior que as do quartzo, significa que a zona de Brillouin do  $\beta$ -Eucryptite é metade da do quartzo, em todas as direções. A dispersão dos fonons no  $\beta$ -Eucryptite pode ser obtida pelo rebatimento das curvas de dispersão do quartzo nas três direções. Dessa forma, um fonon no quartzo tendo vetor de onda  $(0,0, \frac{\pi}{c})$ , por exemplo, está num ponto crítico do contorno da zona. Entretanto, fonons com mesmo vetor de onda no  $\beta$ -Eucryptite  $[\vec{q} = (0,0, \frac{\pi}{c}) \text{ (quartzo)}]$  estão no centro da zona de Brillouin. Portanto, pode-se esperar descrever modos que apareçam em espectros infravermelhos, ou Raman, do  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub>, em frequências onde nada se manifesta no SiO<sub>2</sub>, como devido a fonons do quartzo em  $(0,0, \frac{\pi}{c})$ .

Os espectros de fonons do  $\beta$ -Eucryptite em temperatura ambiente são mostrados nas Figs. III-4, III-5, e III-6. Por causa da simetria dos tensores Raman ( Cap.III-seção 1), os

modos de espécies  $A_1$ ,  $E_1$ ,  $E_2$ , podem ser separados facilmente, pela escolha apropriada das polarizações da luz incidente e da luz espalhada. Nas Tabelas III-4 e III-5 estão indicadas as frequências das linhas Raman até  $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ , as intensidades- aproximadas relativas dos picos em temperatura ambiente, e as espécies de fonons.

De acordo com os tensores Raman, modos Tipo  $A_1$  podem ser identificados na Figura III-4, pelas orientações -  $z(xx)y$ ,  $z(yy)x$ , e  $x(zz)y$ . Os modos tipo  $A_1$  são mostrados, também, nos espectros  $z(xx)\bar{z}$  e  $x(zz)\bar{x}$ , resultados de "back scattering", na Fig. III-5. Modos tipo  $E_2$  são dados pelos espectros  $z(xx)y$ ,  $z(yy)x$ , e  $x(yx)y$  na Fig. III-4, ou na Fig. III-5 pelos espectros  $z(xx)\bar{z}$  e  $z(xy)\bar{z}$ .

Modos de espécies  $E_1$ , são dados pelos espectros Fig. III-6, onde são mostrados espectros nas seguintes orientações.

$$\begin{aligned} x(yz)\bar{x} &\rightarrow k_x, P_x, LO^\perp \\ x(yz)y &\rightarrow K_{x+y}, P_x, (TO + LO)^\perp \\ z(yz)y &\rightarrow K_{z+y}, P_x, TO^\perp \\ z(yz)x &\rightarrow K_{z+x}, P_x, (LO + TO)^\perp \end{aligned}$$

onde  $P_x$  indica polarização na direção de  $x$ . A orientação -  $x(yz)\bar{x}$  fornece fonons tipo  $E_1$  longitudinais puros (vetores de onda da luz incidente e espalhada na mesma direção do vetor de polarização). A orientação  $z(yz)y$  fornece fonons transversais puros (vetor de polarização com direção diferente da direção dos vetores de onda da luz incidente e espalhada). Orientação  $x(yz)y$  e  $z(yz)x$  fornecem fonons óticos misturados longitudi -

nais e transversais. A notação  $\perp$  indica fonon polarizado perpendicularmente ao eixo ótico do cristal.

Como o quartzo, o  $\beta$ -Eucryptite é um cristal uniaxial e birefringente, e assim sendo é de se esperar mudanças em frequência devido à anisotropia das forças interionicas de curto alcance, e também mudanças devido a forças eletrostáticas de longo alcance, que afetam a frequência e a intensidade dos modos longitudinais, das vibrações ativas no infra-vermelho, e que portanto podem ser diferentes da frequência e da intensidade do modo transversal associado (normalmente, o efeito de forças eletrostáticas é deslocar o modo longitudinal para uma frequência um pouco maior que a do modo transversal). Não se sabe a priori qual desses efeitos predominam num dado cristal; essa determinação requer um estudo experimental detalhado. Entretanto, no caso do  $\beta$ -Eucryptite não se pode determinar a grandeza das forças de anisotropia por não haver modos dipolares, com polarização na direção Z, ativos em espalhamento Raman.

Pela tabela III-5, podemos comparar as frequências e as intensidades aproximadas relativas das componentes longitudinal e transversal das vibrações  $E_1$  no  $\beta$ -Eucryptite. A separação  $L0 - T0$  é mais intensa nas linhas de frequência (em  $\text{cm}^{-1}$ ) 398(45)(T0), 759(20)(T0), e 990(60)(T0), que se deslocam para 412(5)(L0), 765(15)(L0), e 1030(30,0)(L0), respectivamente, onde o número entre parenteses indica intensidade aproximada relativa.

A birefringência e a atividade ótica criam problemas de interpretação mesmo quando se trabalha com amostras



orientadas. Vamos considerar, por exemplo, o processo de espalhamento denotado por  $x(yz)\bar{x}$ , que deveria dar somente vibrações  $E_1$ . Entretanto, devido à forte atividade ótica, depois de se propagar uma pequena distância dentro do cristal, a luz incidente não será polarizada na direção  $y$ , mas terá uma polarização intermediária entre  $y$  e  $z$ , o que torna possível o aparecimento de fonons  $A_1$ , dados pela componente resultante  $x(zz)\bar{x}$ . Da mesma maneira, pode aparecer a componente  $x(yy)\bar{x}$ . Assim, se houver forte atividade ótica no  $\beta$ -Eucryptite, são os seguintes, os possíveis tipos de fonons que aparecerão no espectro de fonons -  $E_1$ :

- a) para o processo  $x(yz)\bar{x}$ , podem aparecer fonons  $A_1$  dados pelas componentes  $x(zz)\bar{x}$  e  $x(yy)\bar{x}$ .
- b) para o processo  $z(yz)y$ , podem aparecer fonons  $E_2$  dados pela componente  $z(yx)y$ .
- c) para o processo  $x(yz)y$ , podem aparecer fonons  $A_1$  e  $E_2$  dados pelas componentes  $x(zz)y$  e  $x(yx)y$ .
- d) para o processo  $z(yz)x$  podem aparecer fonons  $A_1$  dados pela componente  $z(yy)x$ .

Entretanto, a probabilidade de ocorrer essa mistura de modos vibracionais, é pequena no nosso caso porque a amostra de  $\beta$ -Eucryptite, usada em nossos experimentos, tinha uma espessura fina.

No que segue, faremos nossas atribuições a cada um dos fonons encontrados no  $\beta$ -Eucryptite. Essas atribuições dão uma idéia aproximada da natureza da vibração com cada uma das frequências fundamentais observadas. Isto pode ser conseguido parcialmente por razões teóricas e parcialmente por evidências experimentais.

Em primeiro lugar, nossos de átomos de Si, Al, e O são respectivamente 28, 27, e 16. Sabe-se também que as energias potenciais de deformação são maiores para os deslocamentos que envolvem extensões das ligações de valência do que para aquelas que envolvem mudanças dos ângulos entre as vibrações de qualquer classe particular, pode-se esperar que frequências mais baixas envolvam, principalmente, movimentos de átomos de Si ou Al, frequências mais altas movimentos de átomos de oxigênio, e frequências intermediárias, movimentos de Si com O, ou Al com O. Então, novamente, os modos envolvendo um "Stretching" das ligações Si-O, ou Al-O, teriam frequências maiores do que aquelas envolvendo apenas mudanças dos ângulos de valência, enquanto que modos que envolvam ambos teriam frequências intermediárias. Embora tenhamos um grande número de modos independentes e suas frequências não difiram muito, esses princípios podem ser aplicados para se ter uma idéia qualitativa do modo de vibração correspondente a uma frequência particular.

Alem disso, nossas atribuições aos fonons baseavam-se também em nossos estudos da dinâmica dos ions condutores e do espalhamento de luz em condutores superionicos, e no uso do "esquema de zona estendida", baseado na semelhança estrutural entre o  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> e o SiO<sub>2</sub> (descrita no início desta seção), e levando em conta as atribuições feitas por Sakse-na (30) para fonons do quartzo.

Dividiremos nossa discussão em três partes. Na primeira parte discutiremos os modos da região de baixas frequências (0 -  $\sim 300$  cm<sup>-1</sup>), usualmente conhecida como região dos modos externos. Tais modos estão associados a movimentos de li

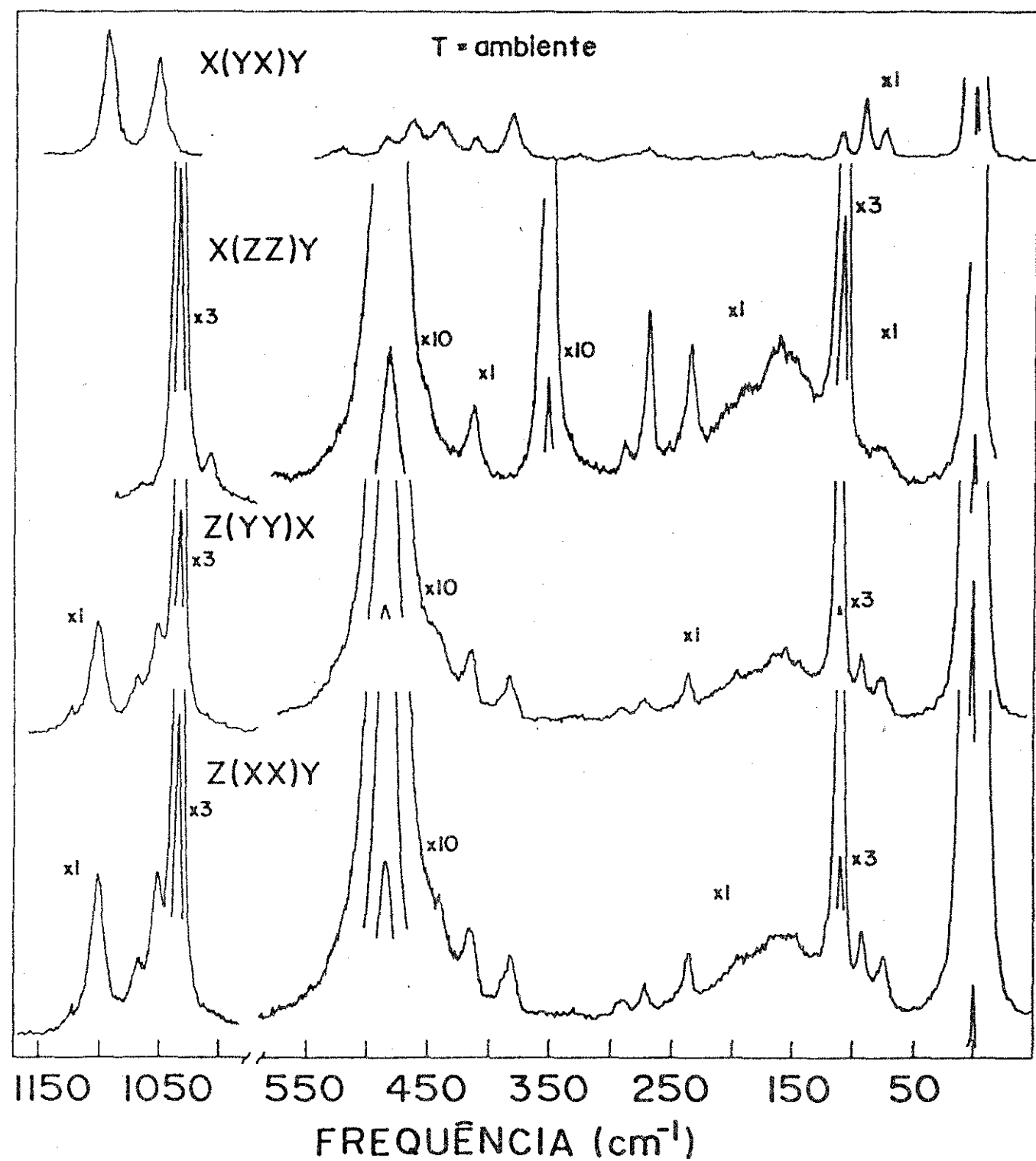


Fig.III-4. Espectros de fonons  $A_1(x(zz)y)$  e  $E_2(x(yx)y)$ , em temperatura ambiente

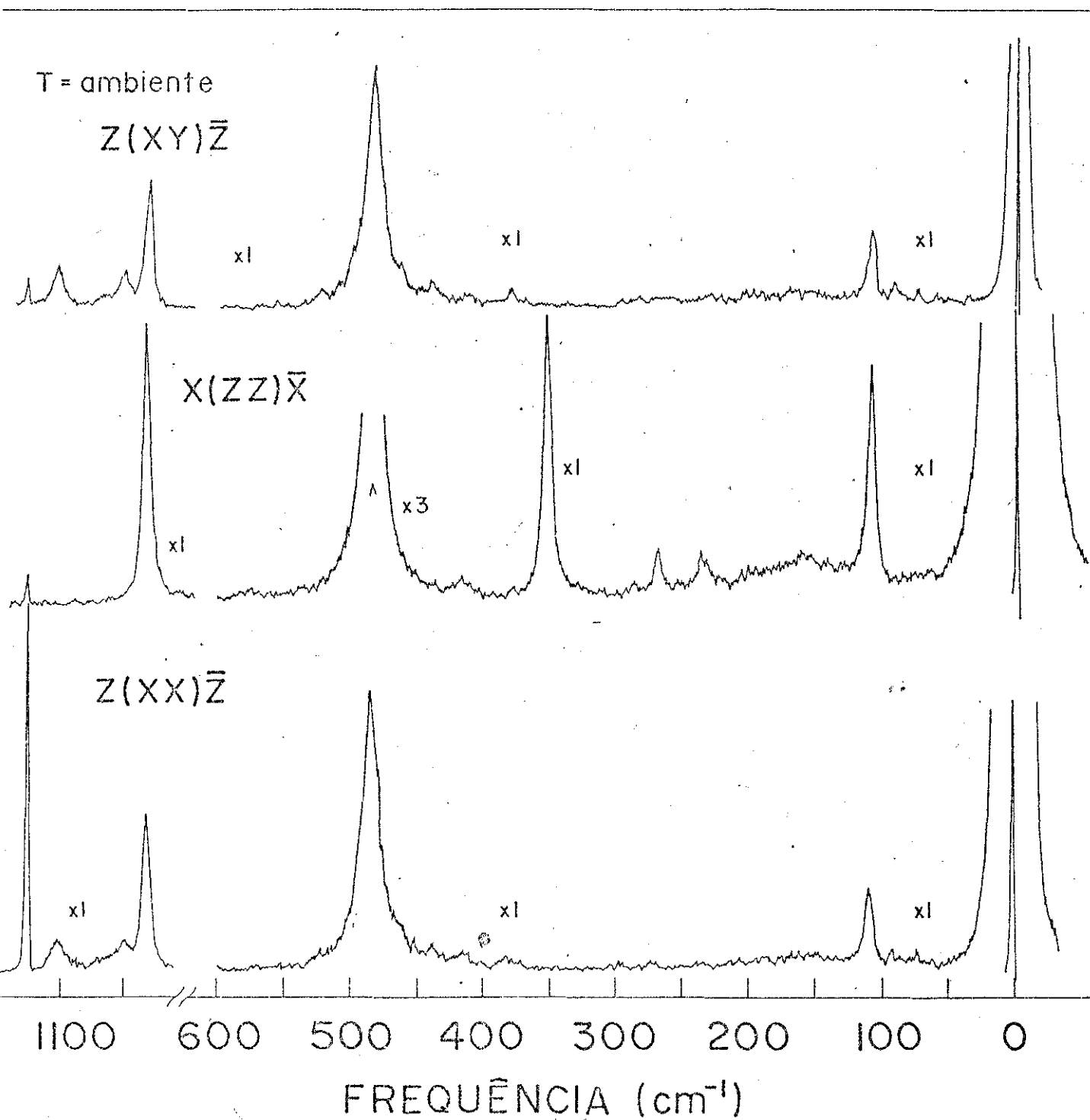


Fig.III-5. Espectros de fonons  $A_1(z(xx)\bar{z})$  e  $E_2(z(xy)\bar{z})$ , em temperatura ambiente

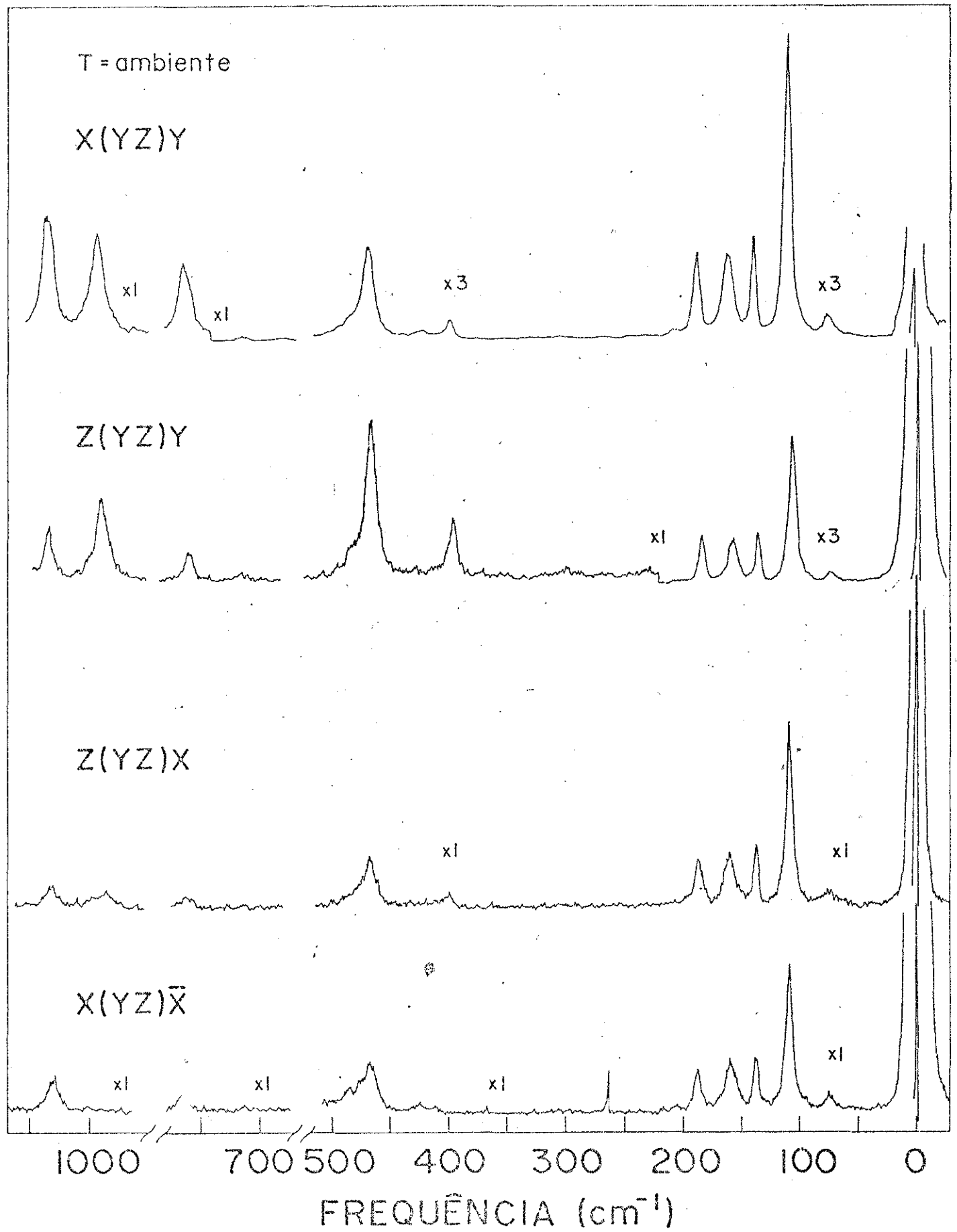


Fig.III-5 . Espectros de fonons  $E_T$ , em temperatura ambiente

TABELA III-4 · Fonons de espécies  $A_1$  e  $E_2$  no  $\beta$ -Eucryptite ( $\text{cm}^{-1}$ )

$y\{xx\}z$	$z\{xx\}\bar{z}$	$x\{zz\}y$	$x\{zz\}\bar{x}$	$x\{yx\}y$	$z\{xy\}\bar{z}$	Tipo de Fonons
76(30)	76(7)	76(10)	76(mf)	76(13)	76(7)	$A_1, E_2$
92(35)	92(8)			92(32)	92(10)	$E_2$
110(225)	110(50)	110(450)	110(145)	110(10)	110(40)	$A_1, E_2$
160(25)	160(mf)	160(60)	160(15)			$A_1$
188(20)	188(mf)	188(25)	188(mf)			$A_1$
236(30)	236(mf)	236(70)	236(18)			$A_1$
270(15)	270(mf)	270(105)	270(30)	270(5)	270(5)	$A_1, E_2$
290(12)	290(mf)	290(20)	290(10)	290(5)	290(4)	$A_1, E_2$
		353(700)	353(200)			$A_1$
383(40)	383(10)			383(30)	383(10)	$E_2$
415(45)	415(10)	415(45)	415(45)	415(10)	415(5)	$A_1, E_2$
442(20)	442(10)			442(20)	442(10)	$E_2$
465(o)	465(15)			465(15)	465(10)	$E_2$
485(1100)	485(200)	485(1000)	485(210)	485(10)	485(155)	$A_1, E_2$
525(o)	525(8)			525(8)	525(8)	$E_2$
1008(o)	1008(mf)	1008(25)	1008(mf)			$A_1$
1034(660)	1034(105)	1034(690)	1034(185)	1034(o)	1034(80)	$A_1, E_2$
1052(35)	1052(15)			1052(60)	1052(25)	$E_2$
1068(20)	1068(o)	1068(5)				$A_1$
1102(110)	1102(20)			1102(75)	1102(25)	$E_2$
1123(15)	1123(260)			1123(o)	1123(20)	$E_2$

mf = intensidade muito fraca

o = pico em forma de ombro

TABELA III-5. Fonons Transversais, Longitudinais, e Transversais + Longitudinais no  $\beta$ -Eucryptite de Espécie  $E_1(\text{cm}^{-1})$

$z(yz)y$ $k_{x+y}, P_x, T0$	$x(yz)\bar{x}$ $k_x, P_x, L0$	$x(yz)y$ $k_{x+y}, P_x (T0+L0)$	$z(yz)x$ $k_{x+z}, P_x (L0+T0)$
76(24)	76(15)	76(45)	76(10)
109(315)	109(105)	109(660)	109(130)
139(110)	139(35)	139(210)	138(45)
160(90)	160(40)	160(170)	160(40)
186(100)	188(30)	186(160)	187(35)
205(mf)	205(o,mf)	205(mf)	205(mf)
398(45)	412(5)	398(45)	400(12)
422(mf)	424(5)	422(12)	
468(120)	469(40)	468(200)	468(40)
485(o)	485(o)	485(o)	485(o)
676(mf)		682(mf)	
713(mf)	713(mf)	713(9)	713(mf)
759(20)	765(15)	766(55)	760(10)
990(60)	1030(30)	992(75)	986(15)
1033(40)	1033(25)	1033(85)	1033(15)

bração da molécula  $\text{SiO}_4$ , ou a movimentos de vibração entre átomos de Li, Al e  $\text{SiO}_4$ . Na segunda parte, trataremos da região dos modos internos ( $350 - \sim 1100\text{cm}^{-1}$ ); esses modos correspondem a vibrações internas das moléculas de  $\text{SiO}_4$  ("Stretching", "bending" etc. entre átomos Si e O). Por fim, na terceira parte, analisaremos nossos espectros em função da variação da temperatura, de 0 a  $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ ; verificaremos o caráter superiônico do  $\beta$ -Eucryptite, ligado à dinâmica dos íons Li, que está associada a modificações anômalas, em certas regiões do espectro de fonons, que ocorrem em função da variação da temperatura.

a) Região dos modos externos ( 0 -  $\sim 300\text{ cm}^{-1}$  )

Cálculos da teoria de grupos mostram que existem 94 vibrações óticas, na fase de baixa temperatura do  $\beta$ -Eucryptite, na região dos modos externos, das quais 54 vibrações óticas, de simetrias  $7A_1 + 25E_1 + 22E_2$ , são ativas em Raman (Tabela III-2). Observamos 18 vibrações óticas, de simetrias  $7A_1 + 6E_1 + 5E_2$ . Essa diferença entre o número de modos previstos e observados, ocorre em função das fracas intensidades inerentes a eles, e é muito frequente em cristais com estruturas complicadas, como é o caso do  $\beta$ -Eucryptite. Além disso, pelo menos na região dos modos internos, como veremos a diante, a separação entre os modos é pequeno, podendo estar fora da resolução do espectrômetro, o que nos leva à conclusão que o campo cristalino no  $\beta$ -Eucryptite é muito fraco.

Segundo Saksena, existe um modo em  $128\text{ cm}^{-1}$  no quartzo que está associado a movimento de deformação dos átomos de Si. No  $\beta$ -Eucryptite, observamos um modo tipo  $A_1$  ( $76\text{ cm}^{-1}$ ),



três modos tipo  $E_2$  (76,92, e  $110\text{cm}^{-1}$ ), e três tipo  $E_1$  (76,109, e  $139\text{cm}^{-1}$ ) que podem ser atribuídos a movimentos de deformação dos átomos de Si e Al, a exemplo do que ocorre no quartzo.

A forte linha em  $110\text{cm}^{-1}$ , do tipo  $A_1$ , foi atribuída a movimentos radiais dos átomos de Al e Si no  $\beta\text{-LiAlSiO}_4$ . A linha em  $207\text{cm}^{-1}$ , atribuída a movimentos radiais de átomos de Si, é uma vibração da rede fundamentalmente associada à transição de fase  $\alpha\text{-}\beta$  no quartzo, e corresponde, certamente, à linha de  $110\text{cm}^{-1}$  do  $\beta\text{-Eucryptite}$ . Da mesma forma que a linha do quartzo, a observada por nós tem papel importante na transição de fase do  $\beta\text{-Eucryptite}$ . Como veremos adiante, elas apresentam comportamentos idênticos com a elevação da temperatura.

Modos do tipo  $E_1$ , com frequências em 160, 186, 188 e  $205\text{cm}^{-1}$ , novo são encontrados nos espectros do quartzo. Esses modos, possivelmente, podem ser descritos como devido a fonons nos contornos da zona de Brillouin do quartzo, que estão entretanto no centro da zona de Brillouin do  $\beta\text{-Eucryptite}$ , por causa da duplicação dos eixos da célula unitária do  $\beta\text{-Eucryptite}$  em relação aos do quartzo. A mesma interpretação pode ser dada ao fonon tipo  $A_1$  em  $263\text{cm}^{-1}$ .

Os modos tipo  $A_1$  e  $E_2$ , com frequências em 270 e  $290\text{cm}^{-1}$ , podem ser atribuídas a movimentos de grupos Si e O, ou Al e O, na direção do eixo ótico (z). Um modo similar a esse foi observado por Saksema para o quartzo em  $265\text{cm}^{-1}$ .

Vamos considerar, agora, os modos de tipo  $A_1$ , com frequências em 160 e  $188\text{cm}^{-1}$ . Em temperatura alta, os espectros que definem os fonons tipo  $A_1$ , e de forma mais acentuada o espectro  $x(\text{zz})y$ , apresentam uma linha larga, assimétrica, e muito

intensa centrada em  $\sim 175 \text{ cm}^{-1}$ . Entretanto, cálculos de teoria de grupos não preveem a existência de modos na região externa, nessa fase do  $\beta$ -Eucryptite. Isto sugere que um regime de desordem toma parte nesse cristal, violando as regras de teoria de grupos. Medidas de raios-x(9) confirmam, de fato, que ions Li encontram-se em estado de desordem no  $\beta$ -Eucryptite, em alta temperatura (Cap. I seção 1). Dessa forma, essa linha centrada em  $175 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuída aos movimentos oscilatórios dos ions Li no potencial da rede restante.

Em temperaturas baixas, os modos em torno de 160 e  $188 \text{ cm}^{-1}$  estariam ligados aos movimentos vibracionais dos átomos de Li, em canais, dos tipos A e B (Cap. I- seção 6.1), respectivamente. Evidentemente as frequências das vibrações dos ions Li nos dois canais são diferentes, porque eles ocupam posições nos canais, tendo como átomos mais próximos, ora átomos de Al, ora átomos de Si [ou, mais precisamente, átomos de Al em canais do tipo-A, e átomos de Si em canais do tipo-B - (Cap. I- seção 6.1)], e como consequência, diferentes forças estarão agindo sobre os ions Li.

A frequência dessas linhas atribuídas aos movimentos oscilatórios dos ions Li em torno de suas posições de equilíbrio, são conhecidas como "attempt frequency", e foi prevista no modelo de Huberman (17) (Cap. II- seção 2.2) em materiais onde as vibrações dos ions moveis estão fortemente de sacopladas do resto da rede.

Um sumário das frequências dos modos externos do  $\beta$ -Eucryptite e nossas atribuições a cada um deles está mostrado na Tabela III-6. A Tabela III-6 correlaciona, ainda, modos do quartzo observados por Saksena.

TABELA III-6 Frequências das vibrações externas do  $\beta$ -Eucryptite, espécies de fonons, atribuições, e correlação com modos externos do quartzo

$\beta$ -Eucryptite			Quartzo
Freq.(cm <sup>-1</sup> )	espécies de fonons	atribuições	Freq.(cm <sup>-1</sup> )
76	A <sub>1</sub> , E <sub>2</sub> , E <sub>1</sub>	movimentos de deformação dos átomos de Si e Al	128
92	E <sub>2</sub>		
109	E <sub>1</sub>		
110	E <sub>2</sub>		
139	E <sub>1</sub>		
110	A <sub>1</sub>	movimentos <u>ra</u> diais dos <u>áto</u> mos de Al e Si	207
160	E <sub>1</sub>	Fonons dos contor nos da zona de Brillouin do quartzo	
186-188	E <sub>1</sub>		
205	E <sub>1</sub>		
236	A <sub>1</sub>		
270	A <sub>1</sub> , E <sub>2</sub>	movimentos de grupos Si-O, (ou Al-O), na direção do e <u>i</u> xo ótico (2)	265
290	A <sub>1</sub> , E <sub>2</sub>		
160	A <sub>1</sub>	movimentos <u>vi</u> bracionais dos átomos de Li em canais estru turais de difusão designados por A	
188	A <sub>1</sub>	movimentos vibra cionais dos <u>áto</u> mos de Li em ca nais estruturais de difusão desig nados por B	

b) Região dos Modos Internos ( $350 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ )

Cálculos da teoria de grupos mostram que existem 72 vibrações óticas, na fase de baixa temperatura do  $\beta$ -Eucryptite, na região dos modos internos, das quais 46 vibrações óticas, de simetrias  $10A_1 + 18E_1 + 18E_2$  são ativas em Raman (Tabela III-2). Observamos 24 vibrações óticas, de simetrias  $6A_1 + 9E_1 + 10E_2$ .

Os mesmos argumentos usados em nossas interpretações dos modos externos se estendem quando estudamos os modos internos. No entanto, os modos internos podem ser considerados usando-se o conceito de "site approximation", explicado abaixo.

Como sabemos, as vibrações internas no  $\beta\text{-LiAlSiO}_4$  são determinadas a partir das vibrações internas entre as fortes ligações Si-O, das moléculas  $\text{SiO}_4$  no estado de molécula livre. Quando se lida com cristais reais, deve-se levar em conta o efeito do campo cristalino estático nas vibrações moleculares. Portanto, as vibrações moleculares do  $\text{SiO}_4$  no cristal  $\beta\text{-LiAlSiO}_4$  estão sujeitas à ação do campo cristalino. Esse processo revela-se, primeiramente, por um deslocamento da energia vibracional. A ação do campo cristalino pode causar, também, a remoção da degenerescência vibracional presente na molécula livre.

O efeito da simetria e do campo cristalino nos espectros vibracionais de cristais, podem ser considerados, pelo menos qualitativamente, se levarmos em conta que as vibrações nos sólidos são perturbadas pela rede. Essas interações e a rede propriamente, possuem uma certa simetria que

pode ser menor do que a simetria da molécula livre. As vibrações são, então, melhor descritas pelas representações irredutíveis do "site group" (o grupo pontual que descreve uma simetria local numa célula primitiva). Na prática, a maneira mais fácil de proceder é relacionar as representações irredutíveis da molécula livre com as representações do "site group" ("Site Approximation"). Isso pode ser efetuado comparando-se as tabelas de caracteres dos dois grupos, tomando apenas as operações de simetria comuns a ambos os grupos. Existem tabelas de correlação entre as espécies dos vários grupos, para um grande número de grupos (31).

As vibrações fundamentais da molécula tetraédrica  $\text{SiO}_4$  (simetria  $T_d$ ) consistem de um modo "symmetric stretching"  $\nu_1$  ( $A_1$ ), um modo "symmetric bending"  $\nu_2$  (E), um modo "asymmetric stretching"  $\nu_3$  ( $F_2$ ), e um modo "asymmetric bending"  $\nu_4$  ( $F_2$ ), com frequências:

$$\nu_1 = 819 \text{ cm}^{-1} - A_1 \text{ "sym. stretching"}$$

$$\nu_2 = 340 \text{ cm}^{-1} - E \text{ "sym. bending"}$$

$$\nu_3 = 956 \text{ cm}^{-1} - F_2 \text{ "asym. stretching"}$$

$$\nu_4 = 527 \text{ cm}^{-1} - F_2 - \text{"asym. Bending"}$$

Na fase de baixa temperatura, as moléculas de  $\text{SiO}_4$ , no  $\beta$  Eucryptite, tem simetria  $C_2$ . O diagrama de correlação entre a simetria da molécula livre, "site symmetry", e a simetria do cristal, está dado na Figura III - 7 (31); nesse diagrama está sumarizado o efeito do campo cristalino no

$\beta$  -  $\text{LiAlSiO}_4$  nas moléculas de  $\text{SiO}_4$ .

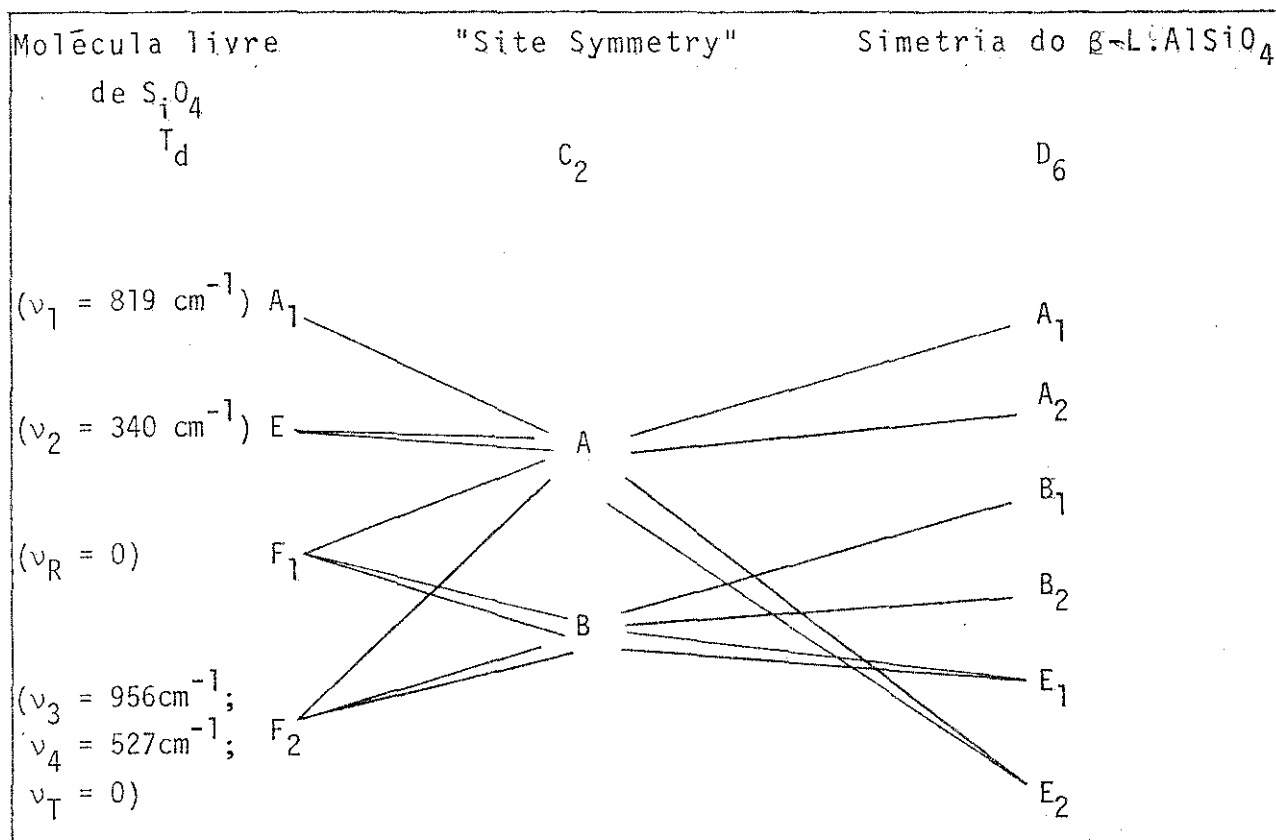


Figura III-7 Diagrama de correlação para o  $\beta$  -  $\text{LiAlSiO}_4$  na fase de baixa temperatura

Pelo diagrama de correlação vemos, por exemplo, que modos tipo  $A_1$  do  $\beta$ -Eucrypte podem estar associados a qualquer uma das vibrações fundamentais da molécula de  $\text{SiO}_4$ , o mesmo ocorrendo para modos tipo  $E_2$ . Entretanto, modos do tipo  $E_1$  devem estar associados a "stretching" assimétrico, (extensões assimétricas das ligações Si - O, ou, eventualmente, Al - O), ou a "bending" assimétrico (deformações assimétricas dos ângulos entre as ligações Si - O, ou, eventualmente, Al - O) das moléculas  $\text{SiO}_4$ . Pode-se, por via de regra, dar a um determinado modo do  $\beta$ -Eucryptite, a mesma atribuição dada ao modo fundamental do  $\text{SiO}_4$  que mais o aproximar em frequência.

Assim, se tivermos, por exemplo, um modo tipo  $A_1$  de frequência  $350\text{ cm}^{-1}$ , no  $\beta$ -Eucryptite, podemos associá-lo, observando o diagrama de correlação na Figura III-7, a uma vibração fundamental "symmetric bending" (deformação simétrica do ângulo entre ligações Si - O), tipo  $\nu_2 = 340\text{ cm}^{-1}$  do  $\text{SiO}_4$ , e dar a ele essa atribuição.

Um sumário das frequências dos modos internos do  $\beta$  - Eucryptite e nossas atribuições a cada um deles está mostrado na Tabela III-7. Nessa tabela fazemos uma correlação desses modos com modos encontrados no quartzo por Saksena(30). A segunda coluna da Tabela III-7 indica a diferença entre a frequência do fonon do  $\beta$  - Eucryptite observado e a frequência da vibração fundamental associada ao grupo  $\text{SiO}_4$ . Frequências com asteriscos referem-se a fonons dos contornos da zona de Brillouin do quartzo.

TABELA III-7 Frequências das vibrações internas do  $\beta$ -Eucryptite, espécies de fonons, atribuições, correlação com modos internos do quartzo, e  $\Delta\nu$  (diferença entre as frequências das vibrações internas do  $\beta$ -Eucryptite e as frequências das vibrações fundamentais do grupo  $\text{SiO}_4$ )

B - Eucryptite				Quartzo
Freq. ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipo de fonon	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	
353	$A_1$	+ 13	"sym.bending" ( $\nu_2$ )	356
383	$E_2$	+ 43	"sym.bending" ( $\nu_2$ )	392
398	$E_1$	-129	"asym.bending" ( $\nu_4$ )	403
415 *	$A_1, E_2$	+ 75	"sym.bending" ( $\nu_2$ )	
422 */ 424 * (TO/LO)	$E_1$	-105/-100	"asym.bending" ( $\nu_4$ ) ~	
442 *	$E_2$	- 85	"asym.bending" ( $\nu_4$ )	
465 *	$E_2$	- 62	"asym.bending" ( $\nu_4$ )	
468/469 (LO/TO)	$E_1$	-59/-58	"asym.bending" ( $\nu_4$ )	479
485	$A_1 E_2, E_1$	- 42	"asym.bending" ( $\nu_4$ )	466
525 *	$E_2$	-2	"asym.bending" ( $\nu_4$ )	
676	$E_1$	+ 49	"asym.bending" ( $\nu_4$ )	695
713 *	$E_1$	+186	"asym.bending" ( $\nu_4$ )	
759/ 765 (TO/LO)	$E_1$	-197/-191	"asym.stretching" ( $\nu_3$ )	795,807
1008 *	$A_1$	+52	"sym.stretching" ( $\nu_1$ )	
990 * 1030 *	$E_1$	+33/+74	"asym.stretching" ( $\nu_3$ )	
1033	$E_1$	+77	"sym.stretching" ( $\nu_3$ )	
1034	$A_1, E_2$	+78	"sym.stretching" ( $\nu_3$ )	
1052	$E_2$	+96	"asym.stretching" ( $\nu_3$ )	1063
1068	$A_1$	+112	"asym.stretching" ( $\nu_3$ )	1082
1102	$E_2$	+146	"asym.stretching" ( $\nu_3$ )	
1123	$E_2$	+167	"asym.stretching" ( $\nu_3$ )	1159



### c) Variação da Temperatura

O  $\beta$ -Eucryptite sofre uma transição de fase passando para o estado superiônico. De acordo com Bohm (13) e Schulz (9) essa transição ocorre em torno de  $400^{\circ}\text{C}$ . Segundo medidas mais recentes realizadas por Follstaedt e Richards (32), usando técnicas de ressonância magnética nuclear, essa transição ocorre acima de  $500^{\circ}\text{C}$ . Medidas da condutividade iônica d.c. nesse cristal, realizadas por Johnson (11) confirmam que a transição ocorre em torno de  $600^{\circ}\text{C}$ . Nesse trabalho nós estudamos a variação dos espectros Raman  $x(\text{zz})y$ ,  $x(\text{yx})y$ , e  $x(\text{yz})y$  do  $\beta$ -Eucryptite, com a temperatura, até acima da transição de fase. Esses espectros estão mostrados nas Figuras III-8, III-9, e III-10. Em geral os espectros mostram que a transição é gradual e ocorre entre  $500$  e  $600^{\circ}\text{C}$ .

A Figura III-8 mostra o espectro  $x(\text{zz})y$ , que corresponde a fonons tipo  $A_1$  em seis temperaturas diferentes (temperatura ambiente  $\sim 20^{\circ}\text{C}$ ,  $300^{\circ}\text{C}$ ,  $400^{\circ}\text{C}$ ,  $500^{\circ}\text{C}$ ,  $600^{\circ}\text{C}$ , e  $750^{\circ}\text{C}$ ). Os traços correspondentes às temperaturas de  $600^{\circ}\text{C}$  e  $750^{\circ}\text{C}$  representam os espectros de fonons tipo  $A_1$  na fase de alta temperatura. Com o aumento da temperatura, há o aparecimento de uma asa de baixa frequência, que se alarga à medida que aumentamos a temperatura, cuja intensidade decresce com o aumento da frequência, e está associada ao movimento de difusão dos ions Li através dos canais estruturais. Essa asa Rayleigh, que caracteriza os espectros Raman dos condutores superiônicos com grandes constantes de difusão, foi prevista no modelo de Huberman, e mais recentemente por Geisel (Capítulo II - Seções 2-2 e 2-3). Uma discussão mais detalhada sobre es

sa linha encontra-se adiante.

As linhas em  $160$  e  $188\text{ cm}^{-1}$  apresentam mudanças anômalas em intensidades e largura com a variação da temperatura. Essas duas linhas foram atribuídas por nós, a movimentos vibracionais dos íons Li em torno de suas posições de equilíbrio, em sítios localizados em canais estruturais designados por A e B, como já foi discutido. Em alta temperatura esses dois modos se juntam e dão origem a uma única linha larga e muito intensa, centrada em torno de  $175\text{ cm}^{-1}$ . Com o aumento da temperatura, os íons Li, que em temperatura ambiente estavam ordenados nos canais estruturais (mesmas coordenadas-z que átomos de Al em canais tipo-A, e mesmas coordenadas-z que átomos de Si em canais tipo-B), se tornam desordenadas e distribuídos estaticamente em todos os sítios dos canais (médias dos canais A e B).

Essa desordem que ocorre simultaneamente em todos os canais, impossibilita, de fato, a distinção entre os modos em  $160$  e  $188\text{ cm}^{-1}$ . Medidas de raios-x realmente sugerem que os íons Li se encontram em regime de desordem; além disso, tais medidas sugerem que, em média, os íons Li ocupam posições em camadas com mesmas coordenadas-z que átomos de Al (ou seja, todos os canais sendo do tipo-A), com simetria de sítio  $D_2$ . Nossas medidas de espalhamento Raman na fase de alta temperatura do  $\beta$ -Eu cryp tite contradizem essa última afirmação e apoiam a hipótese de que os íons Li se encontram em regime de absoluta desordem.

A persistência do modo em  $175\text{ cm}^{-1}$  na fase de alta temperatura do  $\beta$ -Eucryptite viola as regras de teoria de grupos, e está associada com o estado de desordem discutido do acima. O aumento de intensidade que se verifica nessa linha, com o aumento da temperatura, é atribuído ao aumento do número de ions Li que participam do movimento oscilatório mencionado, de forma desacoplada da rede rígida.

O alargamento dessas linhas associadas aos movimentos oscilatórios dos ions Li, pode ser explicado em termos do "dwell time" (tempo que o ion Li permanece oscilando no poço de potencial). O "dwell time" pode ser escrito na forma da Equação II-3 (Capítulo II- Seção 2-2),

$$\tau_0 = \exp(u/k_B T)/\omega_0 \quad (\text{II-3})$$

onde  $u$  é a energia de ativação (altura da barreira de potencial que separa os sítios) e  $\omega_0$  é a frequência de oscilação do ion no potencial ("attempt frequency").

Normalmente  $u$  e  $\omega_0$  são independentes da temperatura.

A meia largura,  $\Gamma$ , dessa linha pode ser associada a  $\tau_0$  como

$$\tau_0^{-1} \propto e^{-u/k_B T} \propto \Gamma \quad (\text{III-1})$$

Portanto, aumentos da temperatura implicam em aumentos da meia largura dessa linha (uma estimativa para  $\tau_0^{-1}$ , tomando-se - como "attempt frequency" o valor  $175 \text{ cm}^{-1}$ , em cerca de  $750^\circ\text{C}$ , dá um valor de  $\sim 55 \text{ cm}^{-1}$ ).

As linhas de frequências 76, 236, 270, 290, 415, e  $1008 \text{ cm}^{-1}$  decrescem continuamente com a temperatura e não estão presentes na fase de alta temperatura do  $\beta$ -Eucryptite. As linhas de frequências 353, 485, e  $10034 \text{ cm}^{-1}$ , muito intensos em temperatura ambiente, se alargam um pouco com o aumento da temperatura, mas persistem através da transição, - com a linha de  $353 \text{ cm}^{-1}$  tendo-se deslocado para  $355 \text{ cm}^{-1}$ , e a linha de frequência  $1034 \text{ cm}^{-1}$  para  $1021 \text{ cm}^{-1}$ , na fase de alta temperatura. A Tabela III-8 mostra a variação das frequências e das intensidades aproximadas relativas de fonons tipo  $A_1$ , com a temperatura. A teoria de grupos prevê a existência de 3 modos internos tipo A, na fase de alta temperatura do  $\beta$ -Eucryptite, e nenhum modo externo. Apesar de não terem sido previstos modos externos pela teoria de grupos, observamos a presença de dois modos. Um desses modos, a linha intensa centrada em  $175 \text{ cm}^{-1}$ , foi atribuída às oscilações dos ions Li nos poços de potencial, e está associada ao caráter superiônico do  $\beta$ -Eucryptite. Ions Li em alta temperatura estão desordenados e parecem ter atividade forte violando as regras de teoria de grupos.

A linha em  $110 \text{ cm}^{-1}$  apresenta comportamento anômalo. Com o aumento da temperatura, essa linha se alarga e

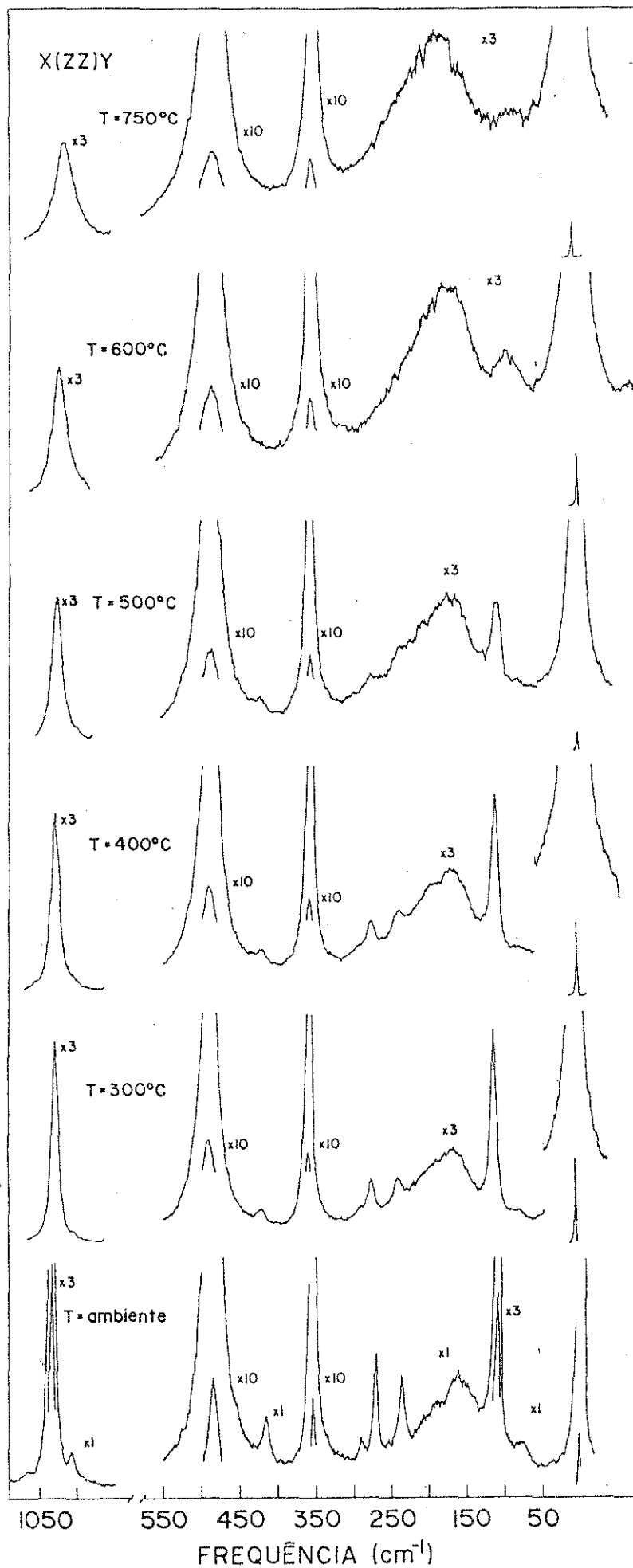


Fig.III-8. Espectros de fonons  $A_1$ , em diferentes temperaturas

TABELA III-8 Variação das frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) e das intensidades aproximadas relativas de fonons de espécie  $A_1 | x(zz) y |$ , no  $\beta$ -Eucryptite, com a temperatura

Temp. Amb.	300°C	400°C	500°C	600°C	750°C
76 (10)	76(1,mf)	76(1,mf)	76(1,mf)		
110 (450)	110(540)	108(450)	107(240)	96(mf)	80(1,mf)
160 (60)	175(150)	180(210)	185(240)	175	175
188(o,40)	190(o,120)	198(o,170)	200(o,180)		
236 (70)	236(70)	236(60)	236(o)		
270 (105)	272(105)	272(75)	274(o)		
290 (20)	298(o)	288(o)			
353 (700)	355(700)	355(700)	355(600)	355(550)	355(350)
415 (45)	418(36)	418(30)	420(30)		
485 (1000)	485(850)	485(850)	485(700)	485(750)	485(600)
1008 (25)	1008(o)	1008(o)	1008(o)		
1034 (690)	1030(630)	1027(555)	1023(450)	1021(390)	1016(315)
1068 (20)					

l = Largo

mf = muito fraco

o = ombro

se desloca em direção a frequências menores, mas sua frequência não chega a zero, e se faz ainda presente na fase de alta temperatura como uma banda larga e de intensidade muito fraca, centrada em  $\sim 96 \text{ cm}^{-1}$  ( $600^\circ\text{C}$ ). Sua presença em alta temperatura pode ser explicada pela lenta e gradual transição de fase que ocorre no  $\beta$ -Eucryptite. A tendência dessa linha é desaparecer em temperaturas mais altas, como mostrado pelo espectro em  $750^\circ\text{C}$ . (Figura III-8). Uma linha semelhante a essa foi encontrada no quartzo, essa linha, de frequência em  $207 \text{ cm}^{-1}$ , primeiramente, observada por Nedungadi (33), tem papel fundamental na transição  $\alpha$ - $\beta$  do quartzo. Como no caso do  $\beta$ -Eucryptite, ela se alarga e desloca para frequências menores com o aumento da temperatura, e na fase -  $\beta$  tem a forma de uma banda larga centrada em  $162 \text{ cm}^{-1}$ . Segundo Shapiro et al (34), a persistência desse modo.  $A_1$  "proibido" na fase -  $\beta$  do quartzo pode ser atribuída à assimetria do poço de potencial local. Medidas de raios-x mostraram que uma configuração de dois poços de potencial, com ocupação aleatória (apropriada a uma transição de ordem-desordem) na fase- $\beta$  está altamente desigual.

Na Figura III-9 são mostradas espectros  $E_2$  em seis temperaturas diferentes, onde a fase de alta temperatura está representado pelos espectros de  $600^\circ\text{C}$  e  $750^\circ\text{C}$ . Há uma mudança acentuada quando o cristal atravessa a região de temperaturas onde ocorre a transição de fase gradual. A Tabela III-9 mostra as variações das frequências e das intensidades das linhas Raman para fonons de espécie  $E_2$ , com a temperatura. As linhas com frequências 75, 92, 110, 270 e  $290 \text{ cm}^{-1}$ , se alargam com o aumento da temperatura, e na fase de alta

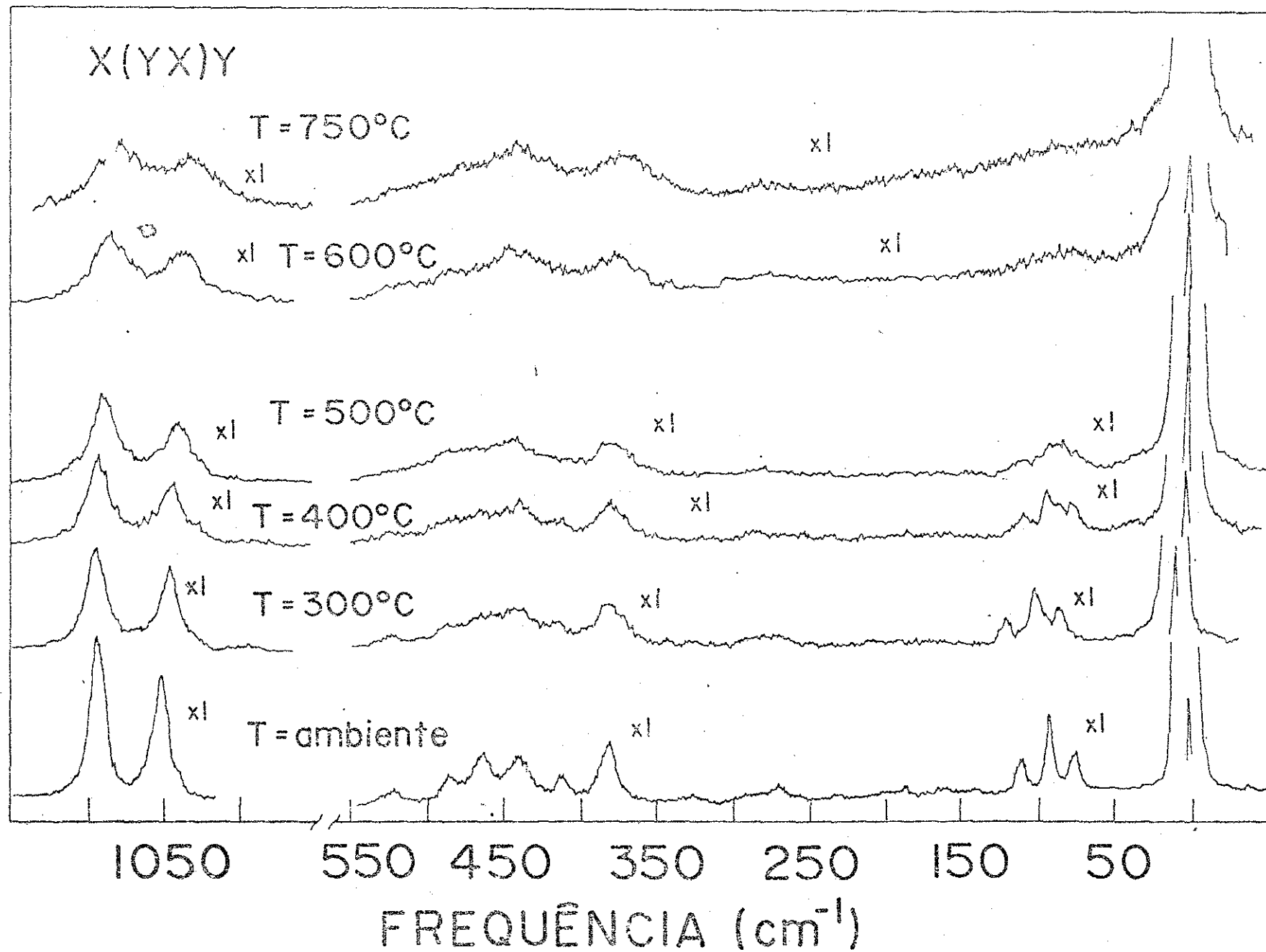


Fig.III-9. Espectros de fonons  $E_2$ , em diferentes temperaturas



TABELA III-9. Variação das Frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) e das Intensidades aproximadas Relativas de Fonons de espécie  $E_2 [x(yx)y]$ , no  $\beta$ -Eucryptite, com a temperatura

Temp. Amb.	300°C	400°C	500°C	600°C	750°C
76(13)	76(13)	77(10)	76(mf)		
92(29)	93(24)	93(17)	93(11)		
110(12)	110(12)	110(9)	110(5)		
270(5)					
290(5)	280( $\ell$ )	280( $\ell$ )	280( $\ell$ )		
383(30)	383(18)	380(18)	380(13)	376(15)	376(15)
415(10)	418(mf)	418(mf)			
442(20)	442(12)	440(12)	442(10)	450( $\ell$ )	450( $\ell$ )
465(15)	485(o)	465(o)	465( $\ell$ )		
485(10)	485(5)	485( $\ell$ )	485( $\ell$ )	485( $\ell$ )	485( $\ell$ )
525(8)	525(5)	526(3)			
1052(60)	1047(38)	1043(28)	1043(25)	1040(15)	1035(12)
1102(78)	1096(48)	1093(41)	1091(40)	1085(27)	1076(20)
1123(o)					

$\ell$  = largo

mf = muito fraco

o = ombro

condutividade não se pode distinguir nenhuma delas. A linha de frequência  $383\text{ cm}^{-1}$  se alarga e se torna menos intensa, deslocada para  $\sim 376\text{ cm}^{-1}$ , o mesmo ocorrendo com as frequências  $1052$  e  $1102\text{ cm}^{-1}$ , que se deslocam para  $1040$  e  $1085\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. A linha de frequência  $485\text{ cm}^{-1}$  se torna fraca e larga, mas aparentemente não sofre deslocamento em frequência. As linhas de frequência  $415$ ,  $442$ , e  $465\text{ cm}^{-1}$  se juntam e dão origem a uma banda larga centrada em  $\sim 450\text{ cm}^{-1}$ .

O fator mais importante que se apresenta na Figura III-9 é o aparecimento das largas asas Rayleigh, que são atribuídas a espalhamento quasielástico devido aos movimentos difusivos dos ions de Li. Sabemos que em condutores superiônicos as vibrações da rede são altamente perturbadas por esses movimentos difusivos. Em temperatura baixa, observa-se na Figura III-9, picos inelásticos, mais ou menos pronunciados, que ocorrem em frequências finitas, devido às vibrações  $E_2$  da rede. Esses picos estão separados da linha quasielástica devido aos movimentos difusivos. Com o aumento da temperatura (Figura III-9) essas linhas se alargam até que as linhas inelásticas se unem ("fundem-se") ao pico quasielástico, e o cristal sofre uma transição de fase e passa para o regime de alta condutividade. O alargamento da linha quasielástica é devido ao aumento da constante de difusão; por outro lado, o alargamento das linhas vibracionais inelásticas está associada ao crescente papel das anarmonicidades. Uma comparação dos espectros de fonons obtidos para os condutores superiônicos  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$ , e  $\text{AgI}$  (Figura II-3) mostram uma semelhança muito grande com os espectros das Figuras

III-8 e III-9 correspondentes a fonons tipo  $A_1$  e  $E_2$  para o  $\beta$ -Eucryptite. Nos espectros da Figura II-3, o aparecimento das asas Rayleigh está associado a espalhamento quasielástico devido aos movimentos difusivos dos ions halogênicos.

Segundo a Tabela III-2, são previstos 9 modos  $E_2$ , no  $\beta$ -Eucryptite, no regime de alta condutividade, divididos em 5 modos internos e 4 modos externos. Observamos 5 modos na região interna. A determinação de modos na região externa está bastante dificultada devido a presença das contribuições tipo "background", que podem estar associadas ao processo de difusão dos ions de Li, no regime de alta condutividade ou por causa das fracas intensidades dos modos.

A Figura III-10 mostra o espectro de fonos de espécie  $E_1$  em função da temperatura. A Tabela III-10 apresenta a variação das frequências e das intensidades das linhas Raman, para fonons tipo  $E_1 - x(yz)$  y - com a temperatura. A linha de frequência  $468 \text{ cm}^{-1}$  apresenta pequeno deslocamento em energia e passa para  $470 \text{ cm}^{-1}$  enquanto que as de frequência 188, 766, 992, e  $1035 \text{ cm}^{-1}$  passam para 181, 749, 969, e  $1004 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, na fase de alta temperatura. As mudanças mais acentuadas acontecem na região de 50 a  $220 \text{ cm}^{-1}$ . A forte linha de frequência  $110 \text{ cm}^{-1}$  se alarga com o aumento da temperatura, e na fase de alta condutividade, essa linha aparece unida com as linhas de frequência 76, 139, e  $160 \text{ cm}^{-1}$ , em forma de uma linha intensa e larga centrada em  $\sim 112 \text{ cm}^{-1}$ . A linha de frequência  $188 \text{ cm}^{-1}$  perde energia e intensidade e passa para  $181 \text{ cm}^{-1}$ . Com o aumento da temperatura, a linha com frequência  $355 \text{ cm}^{-1}$  aumenta em intensidade.

Foram observados 9 modos  $E_1$  na fase de alta temperatura, divididos em 6 modos internos e 3 modos externos. Nossos cálculos de teoria de grupos prevêem a existência de 11 modos óticos  $E$ , sendo 6 internos e 5 externos. O fato das frequências na região interna continuarem aparecendo na fase de alta temperatura, significa, provavelmente, que a simetria local do grupo  $SiO_4$  é quase a mesma nas duas fases do  $\beta$ -Eucryptite. Assim, na fase de alta temperatura, a molécula de  $SiO_4$  não teria simetria local  $D_2$ , no Eucryptite, conforme está mostrado na Tabela III-1, mas teria simetria menor, mais próximo do grupo pontual  $C_2$ , que é a simetria local da molécula  $SiO_4$ , no  $\beta$ -Eucryptite, na fase de baixa temperatura.

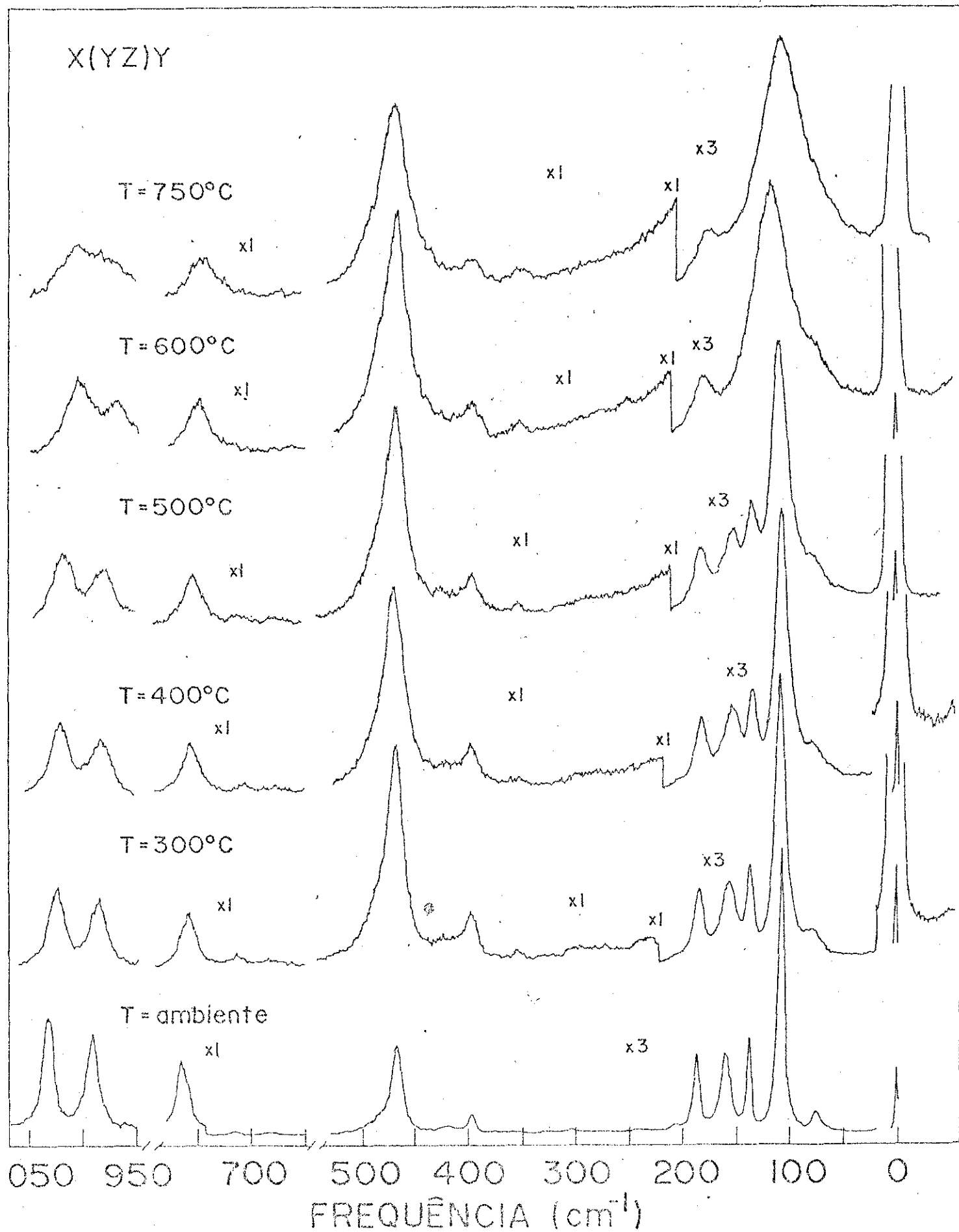


Fig.III-10. Espectros de fonons  $E_g$ , em diferentes temperaturas

TABELA III-10 Variação das frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) e das intensidades aproximadas relativas de fonons de espécie  $E_1 |x(yz)y|$  no  $\beta$ -Eucryptite, com a temperatura

Temp. Amb.	300°C	400°C	500°C	600°C	750°C
76(45)	76(o)	76(o)	76(o)	76(o)	76(o)
110(660)	110(630)	110(570)	110(510)		
139(210)	139(150)	137(120)	136(100)	112(510)	112(480)
160(170)	158(120)	156(105)	155(75)		
188(160)	186(135)	185(135)	184(90)	181(90)	178(45)
205(mf, o)	205(mf, o)				
	355(8)	355(8)	355(8)	355(15)	355(15)
398(45)	398(30)	398(22)	398(22)	398(25)	398(15)
422(12)	422(mf)	422(mf)	425(mf)		
468(200)	468(160)	470(150)	470(155)	470(170)	470(136)
713(9)	713(7)	710(6)	710(7)		
766(55)	760(40)	759(35)	755(35)	749(40)	745(30)
992(75)	987(52)	985(35)	981(35)	969(25)	965(o)
1035(85)	1025(60)	1022(45)	1017(40)	1004(50)	1004(40)

l = largo      mf = muito fraco      o = ombro

## 5. Conclusões

Nossas medidas de espalhamento Raman confirmaram ser o  $\beta$ -Eucryptite um condutor iônico de  $\text{Li}^+$ . Sua estrutura apresenta semelhanças com a estrutura do quartzo, e como consequência as frequências dos fonons ativos em Raman no quartzo e no  $\beta$ -Eucryptite são quase as mesmas em quase todos os modos de vibração.

Em baixa temperatura os eixos da célula unitária do  $\beta$ -Eucryptite são duas vezes maiores que as do quartzo. Isso significa que o centro da zona de Brillouin do  $\beta$ -Eucryptite terá pontos críticos do contorno da zona de Brillouin do quartzo, o que permitiu a descrição de alguns modos que apareceram em nossos espectros Raman, em frequências onde nada se manifesta no quartzo, como devido a fonons do quartzo localizado nos contornos da zona de Brillouin. Baseados nessas considerações, nas análises de nossos espectros, e no efeito que o campo cristalino provoca nas vibrações internas do  $\text{SiO}_4$ , fizemos a atribuição aos fonons ativos em Raman do  $\beta$ -Eucryptite.

Fonons de espécie  $E_1$  foram obtidos com orientações que resultaram fonons com momentos de dipolo na direção  $x$ . As forças eletrostáticas de longo alcance produzidas, afetaram ligeiramente a frequência e a intensidade de alguns modos. Sendo o  $\beta$ -Eucryptite um cristal uniaxial, como o quartzo, esperam-se também mudanças em frequências devido à anisotropia das forças interiônicas de curto alcance. No entanto não foi possível comparar qual desses efeitos predominam no  $\beta$ -Eucryptite por não existirem modos dipolares com polarização na direção  $z$ , ativos em espalhamento Raman.

A condutividade iônica no  $\beta$ -Eucryptite (Capítulo I - Secção 6.3) apresenta características não usuais que podem ser explicadas em termos do movimento altamente correlacionado dos íons Li, produzido pelos canais unidimensionais paralelos ao eixo-c, e pela distribuição desordenada desses íons, que em alta temperatura, se distribuem estatisticamente em todos os sítios disponíveis dos canais estruturais (em baixa temperatura existem duas vezes mais sítios disponíveis que íons Li, por célula unitária), associados a uma transição gradual de ordem desordem, que segundo nossas observações está no intervalo de 500 a 600°.

Segundo o modelo de Huberman, os íons condutores realizam dois movimentos nos canais estruturais formados pela rede cristalina: um oscilatório em torno de suas posições de equilíbrio, e um movimento de difusão através desses canais. Um outro modelo, apresentado por Geisel, não separa movimentos vibracionais de movimentos difusivos, e sugere que, assim que o tempo de permanência dos íons nos poços de potenciais,  $\tau_0$ , se tornam comparáveis com o período de vibração, ambos os movimentos ocorrem ao mesmo tempo.

De acordo com o modelo de Huberman, os dois movimentos dos íons móveis podem ser distinguidos experimentalmente por meio de uma distribuição de frequências da luz espalhada, resultando em dois fatores distintos, para os íons móveis, nos espectros Raman dos condutores superiônicos: Uma resposta, associada aos movimentos difusivos, para frequências baixas comparadas com  $\tau_0^{-1}$ , e uma resposta associada ao movimento oscilatório, para frequências altas comparadas com  $\tau_0^{-1}$ .



Nossos estudos da dinâmica dos íons móveis,  $\text{Li}^+$ , no  $\beta$ -Eucryptite, foram baseados no modelo apresentado por Huberman. Houve evidências experimentais que nos possibilitaram o uso desse modelo. Dois modos, um com frequência centrada em  $160^{-1}$ , e outro em  $188 \text{ cm}^{-1}$  (forma de ombro ligado ao de  $160 \text{ cm}^{-1}$ ), nos espectros de fonons do tipo  $A_1$ , foram atribuídos a movimentos oscilatórios dos íons Li, em poços de potenciais localizados em diferentes canais estruturais, designados por A e B (Capítulo I - seção 6.1). Essas atribuições podem ser entendidas se observarmos o comportamento anômalo dessas linhas, em alta temperatura. Com o aumento da temperatura ocorre desordem nos íons de Li com os íons se distribuindo estatisticamente em todos os sítios disponíveis. Como consequência, há o aparecimento de um único pico, centrado em  $\sim 175 \text{ cm}^{-1}$ , que viola as regras de teoria de grupos, que não prevê a existência de modos externos tipo  $A_1$  na fase de alta temperatura do  $\beta$ -Eucryptite. A forte intensidade dessa linha, em alta temperatura, indica maior participação de íons Li no processo dinâmico, o que significa maior número de íons oscilando em seus potenciais, desacoplados da rede rígida. Isso está associado com a alta condutividade iônica apresentada pelo  $\beta$ -Eucryptite em alta temperatura.

Com o aumento da temperatura há o aparecimento de uma linha quasielástica atribuída aos movimentos difusivos dos íons Li; como previsto no modelo de Huberman, cujo alargamento está associado ao aumento da constante de difusão iônica. Essa linha aparece em nossos espectros como uma asa sobre a linha Rayleigh, e tende a se alargar com o aumento da temperatura. (aumento da constante de difusão iônica).

Essa linha de baixa frequência requer um estudo

experimental mais cuidadoso e detalhado do que o nosso . pois ela está associada diretamente com os principais fatores que caracterizam os condutores superiônicos, tais como as altas condutividades iônicas. A limitação de nossos instrumentos de medida impediram que estudássemos mais detalhadamente esse fenômeno. O uso de filtros especiais para essa região de baixa frequência, assim como a utilização de um terceiro monocromador é sugerido para futuros estudos de espalhamento de luz em condutores superiônicos.

## APÊNDICE A

DETERMINAÇÃO DAS COMPONENTES DO TENSOR RAMAN DE POLARIZABILIDADE

Todas as componentes do tensor Raman de polarizabilidade podem ser obtidos observando-se o espalhamento Raman de um cristal orientado em diferentes direções. A polarização  $M$  está relacionada ao campo elétrico da radiação excitante por

$$M_{\rho} = \sum_{\sigma=x,y,z} \alpha_{\rho\sigma} E_{\sigma}$$

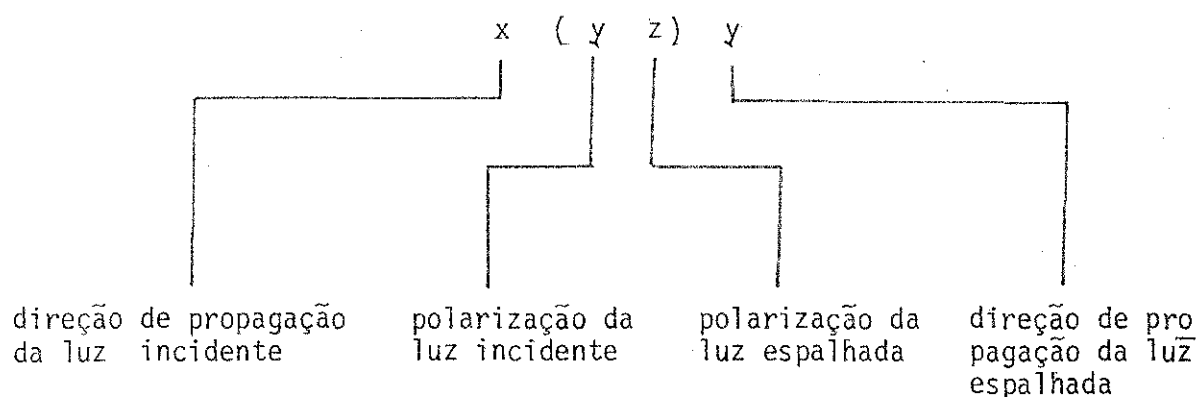
onde  $\rho$  e  $\sigma$  podem tomar os valores  $x, y, z$ .

O tensor Raman tem a forma

$$\begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

A quantidade realmente determinada é a intensidade de espalhamento, que é proporcional a  $|\alpha_{\rho\alpha}|^2$ , e consequentemente, o sinal não pode ser determinado diretamente.

Uma notação iniciada por Porto et al (35) é muito útil para se descrever os dados de polarização em cristais. Quatro símbolos, dois entre parênteses e dois fora, descrevem os parâmetros experimentais:



As coordenadas entre parênteses indicam a componente do tensor de espalhamento Raman envolvida. A geometria é sempre suposta ser de espalhamento a  $90^\circ$  a menos que haja alguma outra especificação. Consideremos o espalhamento a ângulo reto de um cristal ortorrômbico. Existem seis orientações possíveis para o cristal. Para cada orientação do cristal é melhor fixar o analisador no feixe espalhado em frente ao monocromador e gravar os espectros com a polarização do laser paralela e perpendicular à polarização do analisador. Assim, doze observações são tomadas, e todas as nove componentes do tensor Raman são determinadas, sendo que cada componente diagonal do tensor é obtida duas vezes. Em geral o tensor de espalhamento é simétrico, isto é,  $\alpha_{\rho\sigma} = \alpha_{\sigma\rho}$ , e portanto, duas observações serão feitas em cada componente.

## APÊNDICE B

### MODOS DA CÉLULA PRIMITIVA (ANÁLISE VIBRACIONAL)

Qualquer estrutura cristalina pode ser descrita por um dos 230 grupos espaciais. Um grupo espacial contém, além de outras operações de simetria, as translações ( $n_a a$ ,  $n_b b$ , e  $n_c c$ ) ao longo dos eixos da célula unitária que geram toda a rede levando qualquer célula unitária em outra. Pode ser mostrado que qualquer grupo espacial é produto de um grupo de translação (formado das operações de translação) e um outro grupo, chamado grupo fator (ou grupo de célula unitária). Os grupos fatores são sempre isomorfos com um dos 32 grupos pontuais. (Estes definem as várias classes cristalinas). Desse modo, a tabela de caracteres de qualquer grupo fator é idêntica àquela do grupo pontual correspondente, embora o último possa conter operações de simetria (tais como aquelas induzidas por eixos parafusos) que ~~são~~ não são operações de ponto puramente.

A célula primitiva é tomada com o menor volume de um cristal que gerará toda a rede por translações ao longo de eixos escolhidos adequadamente. Os cristalógrafos frequentemente selecionam os vetores da célula unitária de modo a relacioná-los mais convenientemente aos elementos de simetria da rede, embora a célula unitária assim definida possa não ser primitiva.

Desde que os únicos modos que podem ocorrer como fundamentais nos espectros vibracionais de cristais são aqueles para os quais  $\vec{K} = 0$ , apenas as transições corresponden

do a movimentos em fase de átomos e grupos estruturais equivalentes necessitam ser considerados. A célula unitária pode, portanto, ser tratada como uma grande molécula e aplicando os procedimentos usuais de teoria de grupos pode-se determinar a classificação da simetria e a atividade ótica dos modos fundamentais. Este procedimento geral foi apresentado primeiramente por Bhagavatam e Venhatarayudu (36).

Este procedimento consiste em se obter, para todas as operações de simetria  $(R)$  do grupo pontual isomorfo com o grupo fator, o caráter  $\chi(R)$  das representações irredutíveis correspondendo aos vários graus de liberdade de átomos ou unidades estruturais na célula primitiva. O número de vezes  $(n)$  que qualquer representação irredutível particular  $(\Gamma_K)$  está contida numa representação redutível é dado por

$$n(\Gamma_K) = \frac{1}{h} \sum \chi(R) \chi_K(R) \quad (B-1)$$

onde  $h$  é a ordem (o número total de operações de simetria) do grupo pontual,  $\chi(R)$  e  $\chi_K(R)$  os caracteres das representações redutível e irredutível respectivamente, para operação  $(R)$ .

A maneira pela qual os caracteres de uma representação redutível são obtidos para as várias operações de simetria num grupo é direta.  $\chi(R)$  pode ser expressa como

$$\chi(R) = N(R) C(R) \quad (B-2)$$

onde  $N(R)$  é o número de unidades (átomos, moléculas, ou ions) que permanecem invariantes quando operados por  $(R)$ , e  $C(R)$  a contribuição ao caráter por célula unitária. Quando os três graus de liberdade de movimento de uma unidade são considera-

dos, essas contribuições são dadas por

$$C_T(R) = \pm 1 + 2 \cos \left( \frac{2\pi k}{n} \right) \quad (B-3)$$

onde o sinal mais é usado para notações próprias ( $C_n^k$ ) e o sinal menos, para notações impróprias ( $S_n^k$ ).

Em se tratando da representação para os modos libracionais do cristal, a contribuição por unidade invariante pode ser obtida da matriz transformação do vetor de momento angular. Para unidades não-lineares, esta contribuição é dada pela expressão

$$C_L(R) = 1 \pm 2 \cos (2\pi k/n) \quad (B-4)$$

onde os sinais mais e menos tem o mesmo significado que acima. No caso de unidades lineares, Mitra (37) mostrou que

$$C_L(R) = \pm 2 \cos (2\pi k/n) \quad (B-5)$$

exceto para rotações  $C_2$  perpendiculares ao eixo molecular  $C_\infty$  e reflexões em planos contendo esse eixo, para os quais  $C_L(R) = 0$

Para obtermos a representação total da célula unitária como um todo, cada átomo na célula unitária é tomado como uma unidade. A dimensão da representação irredutível obtida é 3 vezes o número de átomos por célula, como pode ser visto do produto  $N(R) C(R)$  para a operação de identidade (E). O número de vezes (n) que cada representação irredutível do grupo pontual está contido na representação total é prontamente obtido das equações (B-1) a (B-3).

As oscilações de translações da rede (incluindo

os modos acústicos} são obtidas exatamente da mesma maneira, exceto que cada grupo estrutural é tomado como uma unidade. Em cristais moleculares, a unidade será obviamente uma molécula, mas o procedimento pode também ser aplicado a ions em cristais iônicos. Os modos acústicos podem ser caracterizados diretamente das equações acima, tomando a célula primitiva como uma unidade; assim,

$$X(R) = C(R)$$

Os caracteres das representações irredutíveis para os modos libracionais são obtidos da Equação (B-2), fazendo  $N(R)$  igual ao número das moléculas (ou ions poliatômicos, em cristais iônicos) invariantes sob operações  $(R)$ . As contribuições por unidade invariante são obtidas das equações (B-4) e (B-5).

Segue abaixo um sumário dos caracteres das várias representações:

Representação	Caráter
Todos os modos da célula unitária	$N_a(R) C_T(R)$
Modos óticos	$[N_a(R) - 1] C_T(R)$
Modos translacionais (incluindo os acústicos)	$N_s(R) C_T(R)$
Modos acústicos	$C_T(R)$
Modos puramente translacionais	$[N_s(R) - 1] C_T(R)$
Modos libracionais	$N_p(R) C_L(R)$

onde:

$N_a(R)$  = número de átomos invariantes sob a operação de simetria  $R$

$N_s(R)$  = número de grupos estruturais (moléculas ou ions) invariantes sob  $R$



$N_p(R)$  = número de grupos poliatômicos (moléculas ou íons) invariantes sob  $R$

$C_T(R)$  e  $C_L(R)$  = contribuição ao caráter por unidade invariante

O número de (a) modos totais ( $N$ ), (b) modos translacionais óticos ( $T$ ) e (c) modos libracionais ( $L$ ) podem ser prontamente obtidos do caráter das várias representações e da tabela de caracteres do grupo pontual apropriado usando a equação (B-1). O número de modos internos óticos ( $N_{int}$ ) de cada uma das espécies são desse modo, obtidos pela subtração de ( $T$ ) e ( $L$ ) do número total de modos ( $N$ ).

A atividade Raman e infravermelha das várias espécies vibracionais seguem as regras usuais. As componentes das derivadas do dipolo ou tensor de polarizabilidade se transformam de acordo com as coordenadas Cartesianas  $x, y$ , e  $z$ , ou seus produtos, respectivamente, cujas representações irreduzíveis correspondentes estão indicadas em tabelas (isto só é válido se a escolha dos eixos do cristal segue as convenções usadas nos grupos pontuais).

# R E F E R E N C I A S

- (01) - S.Geller, "Solid Electrolytes", Topics in Appl.Physics  
vol.21, Spring-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1977.
- (02) - C.P. Flynn: Point Defects and Diffusion (Claredon Press,  
Oxford 1972)
- (03) - A. Kuist e A.M. Josefson, Z. Natur Forsch. 23a, 625(1968)
- (04) - L.W. Strock: Z. Physic. Chem. B25, 411 (1934), B31, 132  
(1936)
- (05) - C.R. Peters, M. Bettman, J. Moor, M. Glick: Acta Cryst.  
B27, 1826 (1971)
- (06) - J.R. Manning: Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals  
(Van Nostrand, Princenton, New Jersey, 1968)
- (07) - M.O'Keeffe. B.G. Hyde: Phil. Mag. 33, 219 (1976)
- (08) - H. Schulz, V. Tscherry, Acta Cryst. (1972) B28, 2168
- (09) - H. Schulz e V. Tscherry, Acta Cryst. B28 (1972) 2174
- (10) - B. Morosin e P.S. Peercy, Physics Letters 53A, n° 2, 147  
(1975)
- (11) - R.T. Johnson Jr., B. Morosin, M.L. Krolek e R.M.Biefeld,  
Physics Letters 54A, n°5, 403 (1975)

- (12) - J.S. Hammel, U.S. Patent 3, 834, 911 (1974)
- (13) - H. Böhm, Phys. Stat. Sol. (A) 30, 531 (1975)
- (14) - Born. M. e Huang, K., Dynamical Theory of Crystal Lattices  
Oxford-Claredon, 1954
- (15) - R. Loudon, Adv. Phys., 13, 423 (1960)
- (16) - Krauzman, M., C.R. Acad. Sci. Paris, 270, 856 (1970)
- (17) - B.A. Huberman, Comments Sol. State Phys. 7, nº 4, p.75-80  
(1976)
- (18) - M.V. Klein, Proc. of the Third International Conference  
on Light Scatt. in Solids, p.503, M. Balkanski, R.C.C.-  
Leite, e S.P.S. Porto, editores; Flammarion Press (1976)
- (19) - T. Geisel, Solid State Communications, 24, p.155-157 (1977)
- (20) - M. Pollack in Proc. Int. Conf. Semiconductors, Exeter,  
1962
- (21) - T. Geisel, W.Dieterich e I. Peschel, a ser publicado.
- (22) - R.C. Hanson, T.A. Fyeldly e H.O. Hochheimen, Phys. Stat  
Sol. (b) 70, 567 (1975)
- (23) - M.J. Relancy e S. Ushioda, Sol. State Comm. 19, 297 (1976)

- (24) - G. Burns, F.H. Dacol e M.W. Shofer, Sol. State Comm. 19  
291 (1976)
- (25) - C.H. Hao, L.L. Chase, e G. Mahan, Phys. Rev. B, 13, 4306  
(1976)
- (26) - R.T. Harley, W. Hayes, A.J. Rushworth e J.F. Ryan, I.  
Phys. C. 8, L 530 (1975)
- (27) - G.L. Bottger e C.V. Damsgaard, J. Chem. Phys. 57, 1215  
(1972)
- (28) - R.C. Hanson, T. A. Fyeldly e H.D. Hochheimer, Phys. Stat  
Sol. (b) 70, 567 (1975)
- (29) - L.L. Chase, C.H. Hao e G.D. Mahan, Solid St. Comm. 18,  
401 (1976)
- (30) - B.O. Saksena, Proc. Ind. Acad. Sci., Sec.A 12, 93 (1940)
- (31) - "Molecular Vibrations" - Wilson, Decieus, Cross, McGraw-Hill
- (32) - D.M. Follstaedt e Peter M. Richards, Physical Review  
Letters, 37, nº 23, 1571 (1976)
- (33) - Nedungadi, T.M. K., 1940 Proc. Indian Acad. Sci., 11, 86
- (34) - S.M. Shapiro, D.C. O'Shea, e H. Z Cummins, Physical Review  
Letters, 19, nº 7, 361 (1967)

- (35) - T.C.Damen, S.P.S.Porto,e B. Tell, Phys. Rev., 142, 570  
(1960); Phys. Rev. 144, 771 (1966)
- (36) - S. Bhagavantam e T. Venkataragudu, Proc. Indian Acad.  
Sci, A9, 224 (1939)
- (37) - S.S. Mitra, Z. Krist, 116, 149 (1961)